



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SAMUEL SOUSA MATTOS

**GLICOALDEÍDO NO MEIO INTERESTELAR: PROPOSTA DE MECANISMO
QUÍMICO DE FORMAÇÃO E ANÁLISE TEÓRICA ACERCA DE SUA
VIABILIDADE TERMODINÂMICA**

FORTALEZA

2026

SAMUEL SOUSA MATTOS

GLICOALDEÍDO NO MEIO INTERESTELAR: PROPOSTA DE MECANISMO QUÍMICO
DE FORMAÇÃO E ANÁLISE TEÓRICA ACERCA DE SUA VIABILIDADE
TERMODINÂMICA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Curso de graduação em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química.

Local de estágio: Grupo de Química Teórica (GQT)

Orientador: Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro

Coorientador: Me. Renato Veríssimo de Oliveira

FORTALEZA
2026

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M394g Mattos, Samuel Sousa.
 Glicaldeído no meio interestelar : Proposta de mecanismo químico de formação e análise teórica acerca de sua viabilidade termodinâmica / Samuel Sousa Mattos. – 2026.
 68 f. : il. color.

 Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Curso de Química, Fortaleza, 2026.
 Orientação: Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro.

 Coorientação: Prof. Me. Renato Veríssimo de Oliveira.

 1. Glicaldeído. 2. ISM. 3. DFT. 4. CCSD(T). I. Título.

CDD 540

SAMUEL SOUSA MATTOS

GLICOALDEÍDO NO MEIO INTERESTELAR: PROPOSTA DE MECANISMO QUÍMICO
DE FORMAÇÃO E ANÁLISE TEÓRICA ACERCA DE SUA VIABILIDADE
TERMODINÂMICA

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao
Curso de graduação em Química do
Departamento de Química da Universidade
Federal do Ceará, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em Química.
Local de estágio: Grupo de Química Teórica
(GQT)

Aprovada em: 20/01/2026.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. Renato Veríssimo de Oliveira (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Me. José Osmar de Souza Júnior
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Neuda e Eivaldo.

À minha vó, Neusa.

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Ceará (UFC), e a todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica, por toda a estrutura e ensinamentos passados.

Aos meus pais, Neuda e Erivaldo, por todo o esforço dedicados a garantir que minha única preocupação fossem os estudos. Agradeço por me ensinarem os valores que moldaram quem sou hoje.

À minha avó, Neusa, por garantir que minha prioridade fosse minha vida acadêmica, além de todos os momentos acumulados por mais de 22 anos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Norberto de Kássio Vieira Monteiro, pela compreensão quanto às problemáticas que perturbaram minha fase final de graduação e pela orientação, tanto como aluno de Iniciação Científica (IC), quanto na realização do trabalho de conclusão.

Ao meu coorientador, Me. Renato Veríssimo de Oliveira, pela orientação mais específica e direta quanto a realização deste trabalho.

Ao PET Química, na figura da Prof^a. Dr^a Ruth Maria Bonfim Vidal, por fazer parte da minha formação pessoal e acadêmica, juntamente com toda convivência e apoio que meus amigos de projeto me proporcionaram.

Ao secretário do curso de Química Bacharelado, RAFAEL DO NASCIMENTO, por todo auxílio e solicitude de sempre.

À Juliana Oliveira, D.G, G.S, V.H.S, J.V, H.B, H², C.E, M.S, L.K, L.A, M.M, K.K, J.P, Y.N, W.A, P.M, J.W, J.A, D.X, M.A, G.R, que muito me fizeram rir e, mais importante, deixaram espaço para que eu os fizesse rir.

“Depois eu vejo isso aí!”

“Give away the stone
Let the waters kiss and transmutate
These leaden grudges into gold.”
(TOOL, 2001).

RESUMO

A Astroquímica é uma área do conhecimento científico que se destaca pela identificação e o estudo dos processos químicos no meio interestelar (ISM), sendo que um de seus principais objetos de estudo são as moléculas orgânicas complexas, que geralmente são atreladas a processos de síntese de biomoléculas. Tendo isso em vista, o glicolaldeído (GA) torna-se o foco deste trabalho por conta de suas possíveis relações com processos reacionais atribuídos à química pré-biótica. Ademais, o precursor utilizado para uma possível rota para a síntese do GA foi o etanol, um álcool já detectado no ISM e com possível correlação de abundância com o próprio GA. Desse modo, uma proposta de mecanismo de 4 etapas foi sugerida e a viabilidade energética da proposta foi analisada através de parâmetros termodinâmicos do sistema. Os dados foram obtidos a partir do uso dos métodos teóricos DFT e CCSD(T), com base no funcional M06-2X e conjunto de base aug-cc-pVTZ. O nível de teoria combinado foi denominado por CCSD(T)//M06-2X/cc-pVTZ. A partir deste nível de teoria, alguns tipos cálculos foram realizados com a finalidade de obter parâmetros termodinâmicos para o sistema. O nível de teoria combinado demonstrou superioridade em relação aos resultados, dado a eficácia da CCSD(T) em sistemas que envolvem radicais pouco localizados. Desse modo, analisando os dados termodinâmicos, as etapas 1, 2.1 e 4 demonstraram barreiras de energia consideráveis junto a um caráter endotérmico para as reações, enquanto a etapa 3, além de exotérmica, manteve uma barreira menor que ambas as etapas. Ademais, a etapa 2 não apresentou resultados em razão da ineficácia das otimizações dos estados estacionários propostos. Portanto, tendo em vista os dados termodinâmicos, o mecanismo considerado e as condições extremas utilizadas, a análise teórica acerca da síntese do glicolaldeído a partir do etanol teve como resultado a inviabilidade do processo.

Palavras-chave: Glicolaldeído; ISM; DFT; CCSD(T).

ABSTRACT

Astrochemistry is a scientific field that stands out for the identification and study of chemical processes in the interstellar medium (ISM), with one of its main objects of study being complex organic molecules, which are generally associated with biomolecule synthesis processes. With this in mind, glycolaldehyde (GA) becomes the focus of this work due to its possible connections to reaction processes associated with prebiotic chemistry. Furthermore, the precursor used for a possible route to the synthesis of GA was ethanol, an alcohol already detected in the ISM and with a possible abundance correlation with GA itself. Thus, a four-step reaction mechanism was proposed, and the energetic feasibility of the proposal was analyzed through thermodynamic parameters of the reactions. These data were obtained using the theoretical methods DFT and CCSD(T), based on the M06-2X functional and the aug-cc-pVTZ basis set. The combined level of theory was denoted as CCSD(T)//M06-2X/cc-pVTZ. Based on this level of theory, several types of calculations were performed in order to obtain thermodynamic parameters for the system. The combined level of theory demonstrated superiority in the results, given the effectiveness of CCSD(T) for systems involving weakly localized radicals. Thus, based on the analysis of the thermodynamic data, steps 1, 2.1, and 4 exhibited considerable energy barriers along with an endothermic character for the reactions, while step 3, in addition to being exothermic, maintained a lower barrier than the other steps. Furthermore, step 2 did not yield results due to the inefficacy of the optimizations of the proposed stationary states. Therefore, in view of the thermodynamic data, the considered mechanism, and the extreme conditions employed, the theoretical analysis of the synthesis of glycolaldehyde from ethanol resulted in the infeasibility of the process.

Keywords: Glycolaldehyde; ISM; DFT; CCSD(T)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura dos isômeros de fórmula molecular: C ₂ H ₄ O ₂	18
Figura 2	– Representação do esquema reacional de Ahmad <i>et al.</i> (2020)	21
Figura 3	– Representação do esquema reacional 1 de Silva <i>et al.</i> (2020)	22
Figura 4	– Representação das equações químicas de Skouteris <i>et al.</i> (2018)	22
Figura 5	– Ilustração de processos fotoquímicos, que podem ocorrer devido a absorção de radiação nos mantos gelados que doam energia para as moléculas. Os processos de dissociação (1), dessorção (2), recombinação (2b), difusão (2c) e processo químico (3)	23
Figura 6	– Gráfico que demonstra a correlação entre abundâncias do etanol e glicolaldeído em <i>hot corinos</i> e zonas de choque	26
Figura 7	– Esquema do mecanismo reacional proposto para a síntese do glicolaldeído	32
Figura 8	– Ilustração de uma PES genérica, com os pontos críticos destacados: mínimo local (reagentes), mínimo global (produtos) e ponto de sela (estado de transição)	36
Figura 9	– Ilustração genérica de um perfil energético para uma reação exotérmica	38
Figura 10	– Ilustração genérica de um perfil energético de um cálculo IRC de uma reação exotérmica	39
Figura 11	– Esquema do mecanismo reacional da etapa 2	45
Figura 12	– Resultado a otimização dos reagentes a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ	46
Figura 13	– Esquema do mecanismo reacional da etapa 2.1	46

LISTA DE GRÁFICOS

- Gráfico 1 – Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 40 42
passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 2 – Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. 43
No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível
CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 3 – Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No 44
gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível
CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 4 – Gráfico de varredura contendo 30 passos totais sobre a ligação C-H, com 47
uma amplitude de +0,05 Å para cada passo
- Gráfico 5 – Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 50 48
passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 6 – Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. 49
No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível
CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 7 – Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No 50
gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível
CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 8 – Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 60 52
passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 9 – Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. 54
No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível
CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 10 – Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No 54
gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível
CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 11 – Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 60 56
passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ

- Gráfico 12 – Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. 58
No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ
- Gráfico 13 – Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No 58
gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Representação das equações químicas propostas por Sorrell (2001) (A), Beltrán <i>et al.</i> (2008) (B) e Bennett e Kaiser (2007) (C)	24
Tabela 2	– Conjunto de 4 famílias de conjuntos de base e seus exemplos	28
Tabela 3	– Conjunto de 4 famílias de funcionais e seus exemplos	39
Tabela 4	– Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 1, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K	42
Tabela 5	– Valores de energias reacionais para a etapa 1 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ	44
Tabela 6	– Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 2.1, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K	48
Tabela 7	– Valores de energias reacionais para a etapa 2.1 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ	50
Tabela 8	– Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 3, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K	53
Tabela 9	– Valores de energias reacionais para a etapa 3 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ	55
Tabela 10	– Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 4, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K	57
Tabela 11	– Valores de energias reacionais para a etapa 4 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ	59
Tabela 12	– Classificação das etapas em relação ao ΔH_r e ΔG_r , junto aos valores de energia de ativação (E_a)	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ISM	Interstellar Medium (Meio interestelar)
GA	Glicaldeído
DFT	Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade)
CC	Coupled Cluster
CCSD(T)	Método Coupled Cluster com excitações simples, duplas e triplas (tripla por método perturbativo)
COM	Complex Organic Molecules (Moléculas orgânicas complexas)
M06-2x	Funcional global híbrido Meta-GGA de correlação eletrônica da Família Minnesota 06
PES	Potential Energy Surface (Superfície de Energia Potencial)
ZPE	Zero Point Energy (Energia de Ponto Zero)
aug-cc-pVTZ	Conjunto de base de Dunning triplo zeta aumentada
STO	Slater Type Orbitals (Orbitais do Tipo Slater)
HF	Hartree-Fock
GGA	Generalized Gradient Approximation (Aproximação do Gradiente Generalizado)
CRP	Cosmic Ray Particle (Partícula de Raio Cósmico)
R_n	Reagentes (n = número da etapa)
P_n	Produtos (n = número da etapa)
TS_n	Estado de transição (n = número da etapa)

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{xc}^y	Energia de troca-correlação com aplicação do funcional “y”
ϵ_{corr}	Energia de correlação eletrônica
E_{xc}	Energia de troca-correlação
Ψ	Função de onda eletrônica
Φ	Função de onda eletrônica não exata
\hat{T}	Operador de cluster
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
E_{HF}	Energia de Hartree-Fock
ΔH	Varição de entalpia
ΔH_r	Varição de entalpia reacional
ΔG	Varição da energia de Gibbs
ΔG_r	Varição da energia de Gibbs reacional
ΔS	Varição de entropia
ΔE_{ee}	Varição da energia eletrônica
$\Delta E_{ee,r}$	Varição da energia eletrônica reacional
ΔE_{tot}	Varição da energia interna
$\Delta E_{tot,r}$	Varição da energia interna reacional
E_{tot}	Energia interna do sistema
S_{tot}	Entropia total do sistema
H_{corr}	Correção térmica da entalpia
G_{corr}	Correção térmica da energia de Gibbs
E_a	Energia de ativação
E_{ZPE}	Energia de correção do ponto zero
T	Temperatura
κ_b	Constante de Boltzmann
Å	Angstrom

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	O glicolaldeído no meio interestelar	18
2.2	Reações em fase gasosa	20
2.3	Reações em fase sólida	22
2.4	Precursor: etanol no ISM	25
2.5	DFT e Coupled Cluster	27
2.5.1	<i>DFT</i>	28
2.5.2	<i>Coupled Cluster.</i>	29
3	OBJETIVOS	31
3.1	Objetivo geral	31
3.2	Objetivos específicos	31
4	METODOLOGIA	32
4.1	Sistema em estudo	32
4.2	Infraestrutura computacional	33
4.3	Métodos computacionais	35
4.3.1	<i>Single Point</i>	36
4.3.2	<i>Otimização e Frequência</i>	36
4.3.3	<i>Estado de Transição</i>	37
4.3.4	<i>Coordenada Intrínseca de Reação</i>	38
4.3.5	<i>SCAN</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Etapas reacionais	41
5.1.1	<i>Etapa 1</i>	41
5.1.2	<i>Etapa 2</i>	45
5.1.3	<i>Etapa 3</i>	51
5.1.4	<i>Etapa 4</i>	56
5.2	Viabilidade termodinâmica do mecanismo	59
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

A Astroquímica, que também pode ser referida como “Astrofísica molecular”, é uma área da ciência que faz parte de duas grandes áreas do conhecimento humano: Química e Astrofísica. Uma boa definição para a Astroquímica, criada por um dos pioneiros da área, Alexander Dalgarno, é que tal ciência trata do estudo da criação, destruição e excitação de moléculas em ambientes astronômicos, além da sua influência na estrutura, dinâmica e evolução de objetos espaciais (VAN DISHOECK, 2017).

Assim como a grande esmagadora maioria das ciências, a Astroquímica é extremamente interdisciplinar, visto a dependência dos conhecimentos químicos, com relação às características de moléculas e suas possibilidades reacionais, dos conhecimentos advindos das pesquisas em Astrofísica, no que diz respeito aos conhecimentos dos objetos astronômicos, principalmente seus comportamentos e composição, e das pesquisas observacionais e catálogos criados a partir dos estudos espectroscópicos de átomos e moléculas (VAN DISHOECK, 2017).

A principal zona de trabalho da Astroquímica é o espaço, mais especificamente o meio interestelar (ISM, em inglês *Interstellar Medium*), que pode ser definido como o conjunto entre radiação e a fina camada de gás e poeira entre as estrelas, também conhecido como o lugar de origem e destino final da matéria de tais corpos celestes (LONGSTAFF, 2014). Já os seus objetos de trabalho são as moléculas. Sabe-se que 98% da matéria bariônica (matéria formada por bárions, como os nêutrons e prótons) do universo é composto por hidrogênio (H) e hélio (He), sendo os outros 2% compostos por elementos mais pesados, como carbono (C), nitrogênio (N) e oxigênio (O), sendo que tais átomos são responsáveis por constituírem as moléculas, alvos dos estudos (YAMAMOTO, 2016). As primeiras moléculas detectadas no ISM, que também podem ser consideradas as primeiras motivações para o início dos estudos na área, foram o CH (metilidino), $\cdot\text{CN}$ (radical ciano) e o CH^+ (cátion metilidino), todos em 1937 (WILLIAMS; CESARE CECCHI-PESTELLINI, 2023).

A partir dessas detecções, censos são feitos para catalogar a quantidade de espécies encontradas no espaço. De moléculas simples, como o monóxido de carbono (CO), até hidrocarbonetos policíclicos aromáticos já foram observados no ISM, com, atualmente, cerca de 240 moléculas individuais detectadas no meio interestelar e circumstelar (regiões ao redor de estrelas). Elas são formadas por cerca de 19 elementos químicos, sendo 40% compostas por seis ou mais átomos, como a participação de pelo menos um átomo de carbono (MCGUIRE,

2022). Tais substâncias são chamadas de moléculas orgânicas complexas interestelares (COM, em inglês *Complex Organic Molecules*), e possuem papel fundamental em estudos com foco na origem da vida, pois tais moléculas são precursoras de estruturas fundamentais das células, como aminoácidos, RNA e DNA (HERBST; VAN DISHOECK, 2009).

As condições do ISM são extremas quando comparadas com as condições terrestres. No geral, as pressões são baixíssimas, por conta do número reduzido de partículas em um espaço gigantesco, e a temperatura pode variar de valores que chegam a milhares de Kelvin até a valores que se aproximam do zero absoluto. Em nuvens moleculares gigantes, as densidades numéricas podem variar de 10^{13} a 10^9 partículas por metro cúbico (a atmosfera da Terra atinge 10^{25}m^{-3}), com temperaturas entre 10 e 100 K. Já em regiões quentes entre nuvens, a densidade numérica pode chegar a 10^3 partículas por m^3 , com temperaturas que alcançam os 10^5 K (LONGSTAFF, 2014). Outras fontes citam temperaturas de 8 a 15 K para nuvens moleculares, sendo 10 K um valor representativo (YAMAMOTO, 2016). Além disso, os mais variados tipos de radiação de alta energia, advindas de estrelas supermassivas, supernovas, gás coronal de estrelas e raios cósmicos estão presentes no ISM. Essa radiação é responsável por ionizar átomos e moléculas, além de manter espécies na sua forma iônica, tornando possível a existência de substâncias extremamente instáveis, como a espécie exótica H_3^+ (IAN; COCKELL; LEACH, 2012). Tais radiações, como a ultravioleta, raio-x e raios cósmicos, tornam possível um leque de reações químicas improváveis por conta de suas altas energias, que são absorvidas pelas espécies.

Ademais, alguns mecanismos de reação no ISM são conhecidos: ionização por raios eletromagnéticos e raios cósmicos, fotodissociação, fotoionização atômica e molecular, recombinações dissociativas, reações íon-molecular. Embora seja um ambiente altamente energético, por conta da radiação disponível, a colisão entre as partículas de poeira e gás, dado a baixa densidade de partículas, reações entre moléculas em fase gasosa, ou mesmo em superfícies, são altamente improváveis. Mesmo assim, substâncias comuns como o metanoato de metila (HCOOCH_3), metanal (H_2CO), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) e glicolaldeído ou 2-hidroxiacetaldeído (CH_2OHCHO) já foram detectadas por meio de espectroscopia nas zonas do ultravioleta, infravermelho e rádio. Tais moléculas existem e são preservadas, principalmente em mantos de gelo, que envolvem os grãos de poeira existentes em várias regiões mais frias do ISM, como em nuvens moleculares frias, densas e difusas. Lugares esses submetidos à dinâmicas de aquecimento, geralmente por raios cósmicos e radiação UV, e

resfriamento por linhas de emissão de energia das próprias moléculas e grãos de poeira (YAMAMOTO, 2016; LONGSTAFF, 2014).

O trabalho experimental da Astroquímica é difícil e custoso, pois simular as condições do ISM, principalmente em regiões de nuvens moleculares difusas, é um desafio complexo. É possível atingir temperaturas de 10 K com o uso de hélio líquido, mas garantir uma densidade numérica de 10^8 m^{-3} , compatível com nuvens densas, não é rotineiro em condições laboratoriais (LONGSTAFF, 2014). Assim, surge a necessidade dos trabalhos teóricos no campo da Astroquímica. Existem variados modelos que visam elucidar a existência de determinadas moléculas no ISM. No geral, eles podem ser subdivididos naqueles que consideram apenas reações em fase gasosa pura, ou nos que utilizam grãos de poeira como um suporte reacional, principalmente no que diz respeito às reações em superfícies (HERBST, 2006). Tais modelos utilizam os vastos bancos de dados espectroscópicos, principalmente com relação a dados de densidade de coluna, para a obtenção de constantes de velocidade, suposição de etapas de reação e propostas de mecanismos de reação, tudo isso com o objetivo geral de ligar reagentes à produtos de forma consistente com os dados observacionais.

Desse modo, trabalhos na área da Astroquímica que visam propor mecanismos de reação, no geral, se apoiam na Química teórica-computacional, que pode ser considerada como um ramo da Físico-Química, possuindo o foco da construção e utilização de modelos matemáticos para a simulação de ambientes e reações químicas, ou seja, a partir de resoluções aproximadas de equações matemáticas, é possível obter dados teóricos que descrevem o sistema químico em estudo (FONSECA; MARINHO; SANTOS, 2023).

Normalmente, os métodos quânticos são classificados em três zonas: *Ab initio*, semiempíricos e DFT. Os métodos *Ab initio* (“primeiros princípios”) se baseiam puramente na resolução matemática aproximada de diversas formas da equação de Schrödinger para sistemas quânticos, utilizando apenas a função de onda e dados básicos do sistema em estudo, como número de átomos e elétrons. Para as abordagens semiempíricas, o uso de dados empíricos do sistema, ou seja, medições experimentais, junto aos cálculos quânticos de equações diferenciais são a base do método. Por outro lado, a Teoria do Funcional da densidade (DFT), utiliza-se dos teoremas de Hohenberg-Kohn e das equações de Kohn-Sham, com o foco na utilização da densidade eletrônica em substituição a função de onda do sistema. A escolha do método varia com as características do sistema químico, com relação ao seu tamanho, número de partículas, complexidade das moléculas, entre outros. Atualmente, o método DFT tem sido muito utilizado para o cálculo de sistemas, pois seu raio de aplicabilidade, precisão e eficiência são altos. Em

sistemas orgânicos pequenos, como é o caso deste do presente trabalho, com o foco na formação do glicolaldeído (GA), a utilização do DFT é bastante vantajosa devido a sua velocidade e precisão (FONSECA; MARINHO; SANTOS, 2023; ALCÁCER, 2007)

Para além dos aspectos teóricos, outro critério fundamental para o estudo de síntese de moléculas no ISM é a sua presença prévia no sistema de estudo, ou seja, como já discutido acima, sua detecção e disponibilidade. A primeira detecção do GA no ISM foi realizada através do telescópio NRAO 12m (*National Radio Astronomy Observatory*), na direção do centro da Via láctea, mais especificamente em Sagitário B2(N), uma região de formação estelar que está inserida na nuvem molecular gigante Sagitário B2 (HOLLIS; LOVAS; JEWELL, 2000).

As detecções do glicolaldeído, assim como outras moléculas no ISM, são possíveis graças ao uso de telescópios (ALMA - *Atacama Large Millimeter Array*, GBT-*Green Bank Telescope*, ARO-*Arizona Radio Observatory*, IRAS-*Infrared Astronomical Satellite*) e técnicas de espectroscopia, principalmente na região de ondas de rádio, milimétrica e submilimétricas. Essas regiões estão associadas a transições vibracionais e rotacionais das moléculas, dado o seu elevado comprimento de onda. Assim, dada a liberdade rotacional que as moléculas no estado gasoso possuem, os fótons absorvidos ou emitidos pelas transições podem ser analisados. Tais faixas são escolhidas, pois as temperaturas do meio interestelar são baixas, podendo atingir facilmente 10 K, logo, transições mais energéticas, como as eletrônicas que estão associadas ao visível e ultravioleta, são improváveis em regiões frias. Assim, através da detecção de linhas de emissão das misturas dos gases presentes no ISM, análises de familiaridade e comparações com as assinaturas moleculares presentes em bases de dados, é possível garantir a presença ou não de uma espécie em uma região (HERBST, 2006; PUZZARINI, 2022)

Ademais, os dois principais meios reacionais, em fase gasosa ou em superfície de grãos de poeira gelidos, são considerados em proporções diferentes com relação a síntese de COM's. Isso se deve por conta da capacidade catalítica dessas superfícies e da possibilidade de armazenamento dessas moléculas, nos mantos de gelo, que podem ser constituídos por monóxido de carbono, água ou outro gás leve. A dinâmica desses grãos de poeira gelidos é um assunto muito discutido em muitos trabalhos, com relação a sua formação, destruição e manutenção frente à processos de fotólise (SORRELL, 2001). Por outro lado, com relação aos próprios reagentes, mecanismos envolvendo radicais, que são comuns no ISM devido aos processos de ionização gerado por radiação, são quimicamente vantajosos por conta de suas baixas energias de ativação.

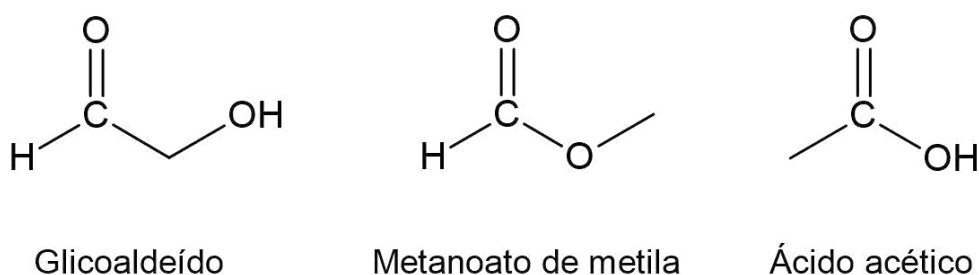
Deste modo, dado a quantidade de trabalhos, teóricos e experimentais, que utilizam superfícies de grãos como suporte para a formação do GA no ISM, o meio gasoso torna-se um ambiente propício para ser explorado por meio da Química Computacional. Embora o ISM possa entregar várias dificuldades para reações em fase gasosa, a proposta de mecanismos nesse meio e análises com relação às barreiras energéticas é o foco do presente trabalho. Assim, em fase gasosa e como a molécula de etanol como precursor, um mecanismo reacional será proposto para a síntese do GA. Com o auxílio dos métodos teóricos DFT e Coupled Cluster pretende-se avaliar a viabilidade da formação do GA a partir de moléculas orgânicas mais simples, que existem em considerável abundância no ISM, por meio de reações que envolvem espécies neutras e radicalares.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O glicolaldeído no meio interestelar

O glicolaldeído (HOCH_2CHO), 2-hidroxiacetaldeído, é um hidroxialdeído que pertence ao grupo dos monossacarídeos, sendo ele muitas vezes considerado o “menor açúcar possível” já detectado, embora não seja de fato um açúcar, e sim o membro mais simples da classe dos monossacarídeos, de acordo com os critérios de classificação bioquímica da classe (MCGUIRE, 2022a). Ademais, o GA é o isômero do metanoato de metila e do ácido acético (figura 1), sendo as 3 moléculas detectadas juntas em algumas regiões do espaço. Dado a detecção conjunta e a isomeria existente, alguns autores chegam a sugerir uma mesma origem para as moléculas, como é o caso de Bennett e Kaiser (2007) que sugeriram a formação dos isômeros GA e metanoato de metila a partir de uma mistura binária de metanol (CH_3OH) e monóxido de carbono (CO), sujeita a uma temperatura de 10 K e a presença de partículas raios cósmicos.

Figura 1. Estrutura dos isômeros de fórmula molecular: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$



Fonte: próprio autor

O GA é uma importante substância pré-biótica, pois sua reação com o propenal leva a formação da ribose, um monossacarídeo que faz parte de estrutura do RNA (BELTRÁN *et al.*, 2008). Ou seja, o potencial biológico do GA é associado ao material genético, DNA e RNA, os componentes celulares com funções principais de armazenamento do material genético e síntese de proteínas, respectivamente. Além disso, a discussão sobre a inviabilidade da reação de formose em uma Terra de condições pré-biótica a partir do formaldeído (GARGAUD *et al.*, 2011), por conta das condições reacionais desfavoráveis proporcionadas pelo ambiente, alavancou teorias sobre o papel do GA como um novo ponto de partida para esse tipo de síntese.

Ademais, por intermédio da entrada do glicolaldeído e outras COM's em cometas e outros mecanismos de troca de massa na terra, seria possível uma nova rota viável para a síntese de carboidratos e outras moléculas mais complexas. Assim, estudos sobre o grau de sobrevivência de tais moléculas a impactos, quando agregados a corpos de asteróides, meteoritos e cometas, na superfície terrestre, podem auxiliar a quantificar a importância que as pequenas quantidades sobreviventes dessas moléculas possuíram numa terra pré-biótica (ZELLNER; MCCAFFREY; BUTLER, 2020). Por outro lado, dado as condições favoráveis do espaço interestelar, a síntese de monossacarídeos seria possível a partir de precursores mais simples, como o próprio formaldeído, pelo mecanismo da formose (HOLLIS; LOVAS; JEWELL, 2000).

A detecção inicial do glicolaldeído na direção do centro galáctico de Sagitário B2(N), uma nuvem molecular (HOLLIS *et al.*, 2000), foi uma forte motivação para o início de vários estudos subsequentes sobre a molécula. Na ocasião, abundâncias relativas de 1: 2: 52 para o glicolaldeído, ácido acético e metanoato de metila, respectivamente, foram estimadas. Além disso, outras várias detecções foram realizadas, na direção dos cometas Lovejoy, 67P/Churyumov-Gerasimenko, C/1995 O1 (BIVER *et al.*, 2015; GOESMANN *et al.*, 2015; J. CROVISIER *et al.* 2004), em regiões de formação de estrelas Orion-KL (PAGANI *et al.*, 2017), em regiões quentes dentro de nuvens moleculares, chamados de *hot cores* e *hot corinos* (BELTRÁN *et al.*, 2008), em zonas de protoestrelas (JØRGENSEN *et al.*, 2012; COUTENS *et al.*, 2015), entre outros sistemas cósmicos.

A partir da confirmação de sua existência no meio interestelar, várias propostas de formação para o GA foram criadas. Desse modo, tanto trabalhos puramente teóricos e

computacionais, como trabalhos experimentais, foram reportados, principalmente com o foco no estudo das reações em fase gasosa e em superfícies (WOODS *et al*, 2012). Dado a complexidade do sistema real, as condições de estudo variam de acordo com o ambiente simulado, por exemplo, em reações em fase gasosa em núcleos densos a temperatura pode chegar a 10 K a pressões desprezíveis, ou em regiões de *hot cores*, onde a temperatura pode chegar a 300 K (HERBST; VAN DISHOECK, 2009). Todavia, o ambiente químico também varia, principalmente com relação ao tipo de superfície considerada que suporta a reação de síntese do GA.

2.2 Reações em fase gasosa

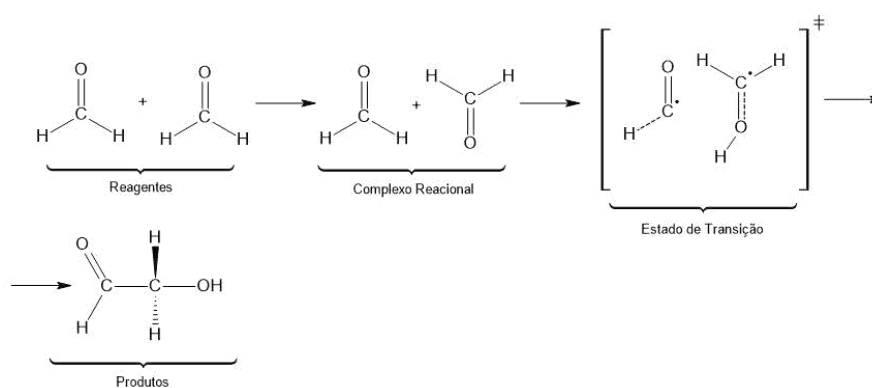
Em nuvens interestelares, principalmente nas mais densas, existem condições para que uma reação em fase gasosa ocorra, sendo que, no geral, o fenômeno químico precisa ser exotérmico e não pode possuir uma considerável barreira energética, a energia de ativação, na direção dos produtos. Isso por conta da cinética desfavorável das reações entre gases sujeita à temperaturas na faixa de 10-100 K e densidades numéricas baixíssimas. Mesmo que sejam exotérmicas, algumas reações possuem barreiras energéticas a serem superadas, nesses casos, energias externas são necessárias. Como no ISM a disponibilidade de energia térmica é pequena, a probabilidade de se alcançar a energia de ativação é baixa. Desse modo, para a fase gasosa, reações no ISM podem ser entendidas como moléculas se chocando com moléculas, livremente, gerando produtos. Os choques são ocasionais, dado a baixa densidade de matéria, e nem sempre são efetivos. Além disso, não há garantia de sobrevivência do produto gerado, dado que até mesmo excessos residuais de energia armazenados na própria molécula final podem induzir a uma dissociação, restabelecendo os reagentes (YAMAMOTO, 2016; PUZZARINI, 2022).

Por mais que várias regiões do ISM estejam sendo irradiados constantemente por raios ultravioletas, raios-X e partículas ionizantes, que podem doar energia para os sistemas gasosos, as regiões que possuem maior densidade de matéria, como as nuvens moleculares e os núcleos densos, possuem uma boa proteção contra tais radiações por conta de mecanismos de aquecimento e resfriamento gerados pelos fenômenos de emissão e absorção proporcionados pelas moléculas e grãos de poeira. Desse modo, garantindo a manutenção das baixas temperaturas da região e desfavorecendo a cinética de reações gás-gás (YAMAMOTO, 2016).

Além disso, mesmo que reações em fase gasosa no ISM sejam improváveis, as detecções de COMs em regiões frias e densas (10 K), junto a modelos que visam explicar a abundância dessas moléculas orgânicas, acabam por sugerir uma importância dos processos gasosos, já que somente modelos em superfícies não são suficientes para explicarem as densidades de coluna calculadas (VASTEL *et al.*, 2014; BACMANN *et al.*, 2012).

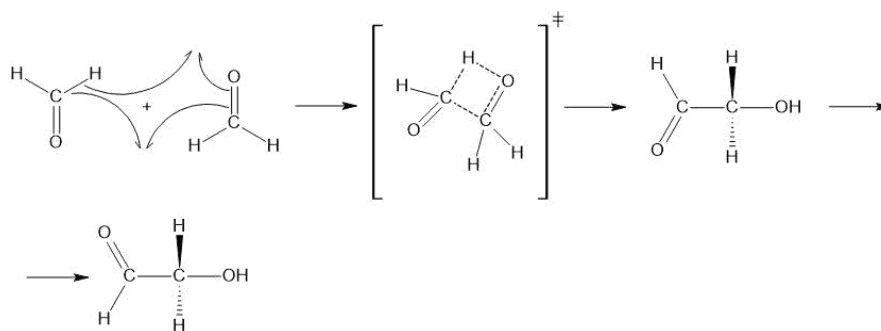
Alguns trabalhos apresentam mecanismos prováveis para a síntese do glicolaldeído em meio gasoso, utilizando diversos níveis teóricos. Nos trabalhos de Ahmad *et al.* (2020) e Silva *et al.* (2020), com a representação dos mecanismos reacionais expostos nas figuras 2 e 3, é sugerido a formação do glicolaldeído, e seus isômeros, a partir da reação entre duas moléculas de formaldeído com o uso de cálculos DFT (Teoria do Funcional da densidade), MP2 (Teoria Perturbacional Møller Plesset de segunda ordem) e CC (Teoria de Cluster Acoplado). Na metodologia de Souza *et al.* (2025), o método combinado CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ foi utilizado para cálculos de 6 reações elementares que levam a formação do GA. Na metodologia de Ahmad *et al.* (2020): B3LYP/6-311G(d,p), MP2/6-311G(d,p). Na metodologia de Silva *et al.* (2020): funcionais BB1K, M06-2X, M05-2X, B3LYP com base aug-cc-pVTZ, MP2/aug-cc-pVTZ e CCSD(T) com bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ. Como resultado, obtiveram que há uma boa probabilidade para a síntese dos produtos a partir do formaldeído.

Figura 2. Representação do esquema reacional de Ahmad *et al.* (2020)



Fonte: próprio autor

Figura 3. Representação do esquema reacional 1 de Silva *et al.* (2020)



Fonte: próprio autor

O trabalho teórico desenvolvido por Skouteris *et al.* (2017), também em fase gasosa, utiliza o etanol como precursor e radicais $\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}$ como espécies reativas (figura 4). O DFT (B2PLYP-D3BJ/m-aug-cc-pVTZ) e CC (CCSD(T)/CBS+CV) são utilizados como métodos teóricos. Tal trabalho explora uma relação entre as abundâncias do álcool com o glicolaldeído em algumas fontes no ISM. Através dos cálculos, a possibilidade de uma rota a partir do etanol ser relevante torna-se relevante.

Figura 4. Representação das equações químicas de Skouteris *et al.* (2018)



Fonte: próprio autor

Assim, dada a quantidade reduzida de trabalhos que tratam de rotas para a síntese do GA em fase gasosa, o presente trabalho tem como foco o desenvolvimento de um mecanismo químico com base no etanol, utilizando as teorias DFT e CC para estudos termodinâmicos do sistema.

2.3 Reações em fase sólida

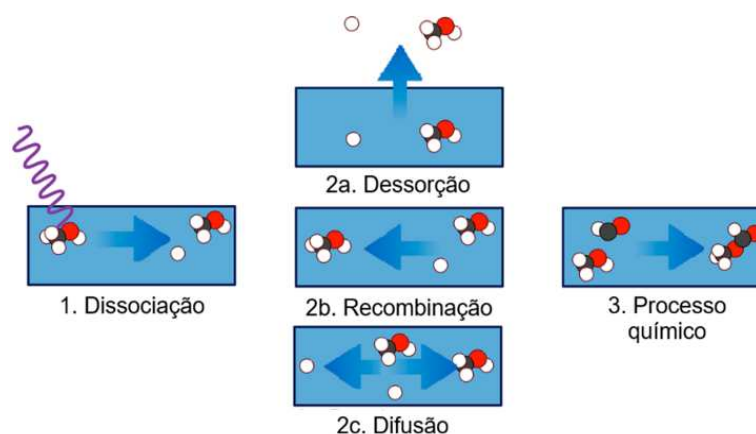
No ISM, grãos de poeira, normalmente formados por silicatos não voláteis (exemplos: $\text{Mg}_{2x}\text{Fe}_{2-2x}\text{SiO}_4$, olivinas; $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_3$, piroxênios) ou materiais carbonáceos, possuem um papel fundamental na formação de moléculas. Em nuvens moleculares, devido às baixas temperaturas, os grãos de poeira são encontrados cobertos por mantos de gelo, que podem ser formados por H_2O , H_3COH ou gases como o CO_2 ou CO (YAMAMOTO, 2016).

Nesses sistemas, reações de superfície ocorrem através de gases adsorvidos que migram e colidem entre si e no manto, tornando-o um “terceiro corpo” que absorve energia extra dos processos químicos. Nesses ambientes, moléculas podem ser formadas a partir de alguns mecanismos de reação, sendo elas protegidas de processos de fotoionização, fotodissociação, raios-X, radiação UV e partículas cósmicas, pelo fato de estarem adsorvidas no manto dos grãos, que acabam por absorver ou refletir radiação do espaço, tornando os grãos espécies de reatores que possibilitam a formação de substâncias mais complexas (YAMAMOTO, 2016; DISHOECK; HERBST; NEUFELD, 2009).

Processos de difusão e tunelamento são comuns nos grãos, o que leva a gastos energéticos de átomos e moléculas para a efetivação de uma reação, tornando a mobilidade em superfície um aspecto importante para os processos em fase sólida (YAMAMOTO, 2016). Tais processos de adsorção e liberação de moléculas nos grãos, ilustrados na figura 5, comumente são citados em trabalhos como um fator que dificulta a previsão da origem do gás, ou seja, a abundância para uma determinada molécula em uma região pode possuir, ou não, contribuição tanto de reações em superfície quanto em reações em fase puramente gasosa, a depender das condições físico-químicas do local.

Por outro lado, apesar de servirem como uma plataforma reacional favorável, em temperaturas bem baixas, em algumas regiões do ISM, moléculas mais pesadas adsorvidas nos mantos podem ter sua mobilidade reduzida, tornando processos de hidrogenação dominante, devido à pequena massa do átomo de hidrogênio (CHARNLEY; RODGERS, 2005).

Figura 5. Ilustração de processos fotoquímicos, que podem ocorrer devido a absorção de radiação nos mantos gelados que doam energia para as moléculas. Os processos de dissociação (1), dessorção (2), recombinação (2b), difusão (2c) e processo químico (3)



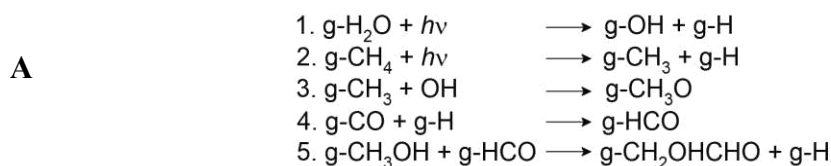
Fonte: adaptado de ÖBERG, 2016

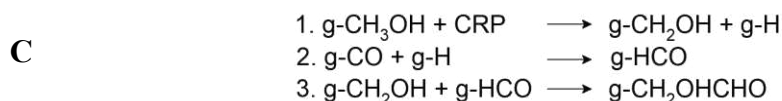
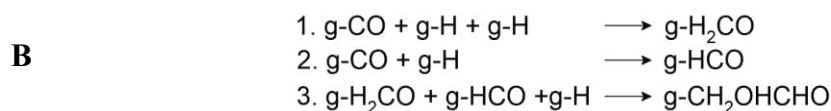
Nessas superfícies, processos de formação de moléculas como o H₂, CH₄, CH₃OH, H₂O, NH₃, dentre outras, já são conhecidos e comprovados através das detecções espectroscópicas (YAMAMOTO, 2016).

Outro tópico interessante, que se conecta com as reações em fase gasosa, é o fato de que as reações em superfície entre radicais também ocorrem sem barreira energética a ser superada, ou seja, sem energia de ativação, tornando assim reações radical-radical decisivas na explicação da abundância de algumas moléculas no ISM (ÖBERG, 2016). Embora a importância dos grãos de poeira na síntese de COMs seja bem estabelecida, alguns trabalhos, como o de Vastel *et al.* (2014), mostram mecanismos em fase gasosa, principalmente em regiões mais frias (≤ 20 K), são eventos necessários para explicar alguns dados de abundâncias calculadas.

Outrossim, a maioria dos modelos em superfícies necessitam de temperaturas um pouco mais elevadas (≤ 30 K) para garantir mobilidade e difusividade de substâncias mais pesadas. Com relação ao estudo do glicolaldeído, as análises em superfície são mais realizadas com relação a fase puramente gasosa. Nesse sentido, Sorrell (2001) discute o papel de radicais livres como o $\cdot\text{OH}$ e o $\cdot\text{CH}_3$ (produzidos pela radiação UV) atuam na formação de COMs em alguns tipos de mantos gélidos. Beltrán *et al.* (2008) ressaltam a importância do radical $\cdot\text{HCO}$ na formação do GA, com rotas que dependem de hidrogenações sucessivas a partir da molécula de CO em superfícies, além de afirmarem a ineficiência da fase gasosa. Com relação a um trabalho experimental, Bennett e Kaiser (2007) simularam bombardeamentos de grãos por raios cósmicos em laboratório. Superfícies formadas por gelo de CH₃OH e CO foram expostas a elétrons de alta energia a uma temperatura de 11 K e, como resultado, moléculas de glicolaldeído e metanoato de metila foram produzidas e detectadas, mostrando a importância dos esquemas de ionização dos mantos gelados por partículas de alta energia. Todos esses trabalhos baseiam-se em reações de hidrogenação:

Tabela 1. Representação das equações químicas propostas por Sorrell (2001) (A), Beltrán *et al.* (2008) (B) e Bennett e Kaiser (2007) (C)





Fonte: próprio autor

Nos esquemas representados pelas figuras A, B e C, na tabela 1, a formação do glicolaldeído ocorre a partir de dois precursores principais, o metanol e formaldeído. No esquema de Sorrell (2001) a radiação ($h\nu$) é responsável pelas formações dos radicais $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}_3$ e $\cdot\text{H}$, que atacam as moléculas neutras CO e CH_3OH . Além disso, Beltán *et al* (2008) sugere reações na superfície dos mantos, representado pelo “g” (*grain*, em inglês), onde as moléculas de CO e H_2CO sofrem ataques de radicais. Por fim, no esquema de Bennett e Kaiser (2007), as partículas de raio cósmico (CRP - do inglês, *Cosmic Ray Particle*) provocam reações de cisão homolítica, destruindo o CH_3OH e gerando radicais que reagem entre si para a formação do GA.

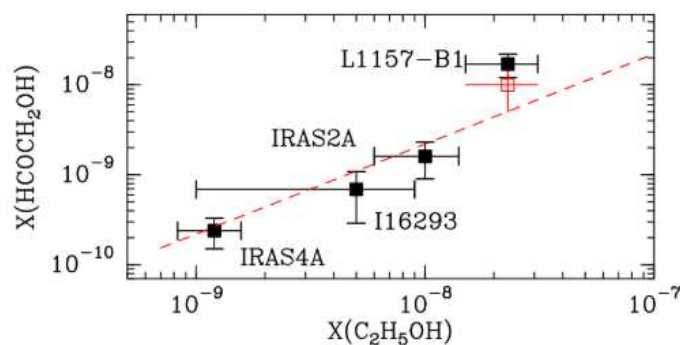
2.4 Precursor: etanol no ISM

Para que uma proposta de formação seja desenvolvida, uma molécula precursora precisa ser definida. No caso de trabalhos que envolvem o glicolaldeído, moléculas como o formaldeído (Ahmad *et al.* 2020; Silvia *et al.* 2020; Paiva *et al.* 2023; Halfen *et al.* 2006; Jalbout *et al.* 2007.), o metanol (BENNETT; KAISER, 2007), o radical $\cdot\text{CHO}$ (SORRELL, 2001; Charnley & Rodgers, 2005), todas com origem no CO, são comumente citadas como pontos de partida, dado os amplos estudos de detecção e densidades de coluna. Além disso, a coexistência dessas moléculas junto ao glicolaldeído em regiões próximas, ou até na mesma região, contribui para hipóteses de uma relação reagente-produto entre as moléculas.

Alguns autores, como Garrod *et al.* (2008), compilam estudos sobre formação de espécies no ISM, sendo a formação do etanol atrelada a reações de adição entre radicais, como o $\cdot\text{CH}_3$ combinando-se ao radical $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ em condições de superfície. Ademais, alguns trabalhos computacionais, como o de Perrero *et al.* (2022), utilizam rotas a partir do radical $\cdot\text{CCH}$ em H_2O congelado, com o foco em reações sem barreira energética, perfeitas para ambientes muito frios. Trabalhos mais antigos, como o de Sorrell (2001), propõe modelos teóricos que utilizavam os radicais $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ e $\cdot\text{OH}$, tanto na superfície quanto no interior dos mantos de grãos, para a formação do etanol.

A primeira vez que o etanol foi detectado no ISM foi em direção à nuvem molecular Sgr B2 (Sagitário B2), assim como o glicolaldeído (ZUCKERMAN *et al.*, 1975). Com relação a outras detecções, trabalhos como o de B. Lefloch *et al.* (2017), além de detectar com sucesso o etanol na zona de choque L1157-B1, sugerem uma correlação entre as abundâncias do glicolaldeído, também detectado na mesma região, e do próprio etanol em “hot corinos” e L1157-B1, citando a importância das correlações para a construção de novas rotas de formação de substâncias. Na figura 6 é possível visualizar os pontos utilizados para os cálculos de correlação.

Figura 6. Gráfico que ilustra a correlação entre abundâncias do etanol e glicolaldeído em *hot corinos* e zonas de choque



Fonte. B. Lefloch *et al.* (2017)

Como já citado anteriormente, o trabalho de Skouteris *et al.* (2017) também analisa o etanol como um precursor interessante, sugerindo a sua ativação pelos radicais $\cdot\text{Cl}$ e $\cdot\text{OH}$ e posterior reação com o radical $\cdot\text{O}$. Os estudos cinéticos realizados obtiveram resultados comparáveis com as abundâncias obtidas por B. Lefloch *et al.* (2017), principalmente com relação a um ambiente rico em $\cdot\text{OH}$.

O trabalho de Robuschi *et al.* (2025) surge como um apoio ao de B. Lefloch *et al.* (2017), investigando as abundâncias do etanol e glicolaldeído nas zonas de choque L1157-B0, L1157-B1 e L1157-B2. O objetivo principal foi analisar os resultados obtidos a partir das observações e modelos aplicados com a suposição que todo o GA foi formado a partir de sistemas gasosos, ou seja, se modelos em superfície são realmente necessários para o caso em estudo.

Desse modo, dado a disponibilidade, importância e a correlação que o etanol possui com o glicolaldeído em algumas regiões do ISM, o interesse pela formulação de rotas que envolva esse álcool é justificável.

2.5 DFT e Coupled Cluster

Os métodos teóricos tomaram forma a partir dos trabalhos desenvolvidos por Douglas Hartree e Vladimir Fock, com a formulação do método Hartree-Fock (HF) para a resolução de problemas que envolvem a função de onda (ψ) de sistemas quânticos não-hidrogenóides, ou seja, multieletrônicos. Uma das limitações mais conhecidas dessa teoria é a não consideração da energia de correlação eletrônica (ϵ_{corr}) exata do sistema, sendo ela uma propriedade quântica intrínseca de sistemas eletrônicos, que surge a partir das interações instantâneas entre os elétrons. Tais interações tendem a minimizar a repulsão entre os elétrons (ALCÁCER, 2007). Então, dada a definição de correlação eletrônica do sistema:

$$\epsilon_{corr} = E_{exata} - E_{HF} \quad (1)$$

O método HF limita-se a considerar que o elétron sofre uma influência de um campo médio formado pela presença de todos os outros elétrons do sistema, desconsiderando as interações instantâneas e gerando imprecisões nos resultados para as energias calculadas para os sistemas. Assim, a energia de Hartree-Fock (E_{HF}), exposta na equação 1, é obtida a partir da utilização de um operador de energia \hat{H} (Operador Hamiltoniano), que é aplicado sobre a função de onda ψ que descreve os elétrons do sistema (ALCÁCER, 2007). A equação abaixo exemplifica a aplicação do operador:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2)$$

Por outro lado, com relação a função de onda, os métodos *ab initio*, DFT e semiempíricos utilizam os conjuntos de base, que são expansões lineares de conjuntos finitos de funções analíticas utilizadas para descrever orbitais atômicos e moleculares. É comum dividir os conjuntos de base em famílias de funções, como as de Pople, Dunning, Weigend e Ahlrichs, Jensen. No geral, costuma-se levar em conta que quanto maior o conjunto de base, mais exato serão os resultados, embora isso custe bastante em termos computacionais, principalmente em sistemas com grande número de moléculas ou átomos (OLSEN, 2021; MORGANTE e PEVERATI, 2020). Na tabela 2 estão representadas algumas famílias de conjuntos de base e alguns de seus exemplares.

Tabela 2. Conjunto de 4 famílias de conjuntos de base e seus exemplos

Família	Exemplares	Família	Exemplares
STO	STO-3G, STO-6G	Pople (grupo 6-31G)	6-31G 6-311G**
Pople (Split-Valence)	3-21G 4-31G	Dunning (aumentadas)	aug-cc-pVTZ aug-cc-pVQZ

Fonte: próprio autor

2.5.1 Density functional theory

O método DFT (do inglês, *Density Functional Theory*) utiliza o conceito matemático de funcional junto a densidade eletrônica (ρ) para descrever os efeitos das interações entre muitos corpos. Com relação ao funcional, diferente de uma função, que associa conjuntos numéricos entre si, um funcional utiliza em seu argumento uma função, que é associada a um conjunto numérico. Ou seja, enquanto funções são escritas como “ $f(x)$ ”, que leva uma variável “ x ” a um correspondente “ y ”, um funcional é escrito como um $F[f(x)]$ que leva uma função “ $f(x)$ ” a um corresponde “ y ” (KOCH e HOLTHAUSEN, 2001).

Assim, por meio da utilização de funcionais matemáticos específicos, conhecidos como funcionais de troca-correlação, o sistema pode ser descrito com uma boa precisão, considerando o tempo satisfatório de cálculo e o uso equilibrado de poder computacional, características gerais dos cálculos DFT. Outra característica interessante, que pode explicar o sucesso do método, é sua aplicação que engloba sistemas pequenos, formados por moléculas

mais simples ou com número reduzido de partículas, até sistemas compostos por um número moderado de partículas ou moléculas maiores, como moléculas orgânicas mais complexas (COHEN; MORI-SÁNCHEZ; YANG, 2011).

A principal proposta do DFT é a utilização da densidade eletrônica ($\rho(r)$) como ferramenta descritiva das propriedades eletrônicas, a partir da utilização da teoria de funcionais, onde todas as propriedades do sistema, como a energia ($E=[\rho]$), por exemplo, seriam funcionais da densidade eletrônica. Destarte, dado que $\rho(r)$ já é uma variável definida em um espaço tridimensional, a resolução para a função de onda para cada elétron em 3 dimensões (ψ_x, ψ_y, ψ_z) não é necessário, encurtando o tempo de cálculo e reduzindo consideravelmente a quantidade de informações a serem armazenadas e, por conseguinte, ganhando em capacidade de armazenamento (BARBOSA *et al.*, 2025).

Como já citado, os funcionais são de extrema importância para DFT, já que eles geram resultados aproximados da energia de correlação e troca (E_{xc}). Os funcionais de troca e correlação são criados pela própria comunidade científica, cada qual com seus usos específicos. Ou seja, diferente das teorias HF e pós-HF, que podem ser aperfeiçoadas infinitamente na direção da energia exata do sistema, os funcionais da DFT não possuem uma relação direta de aperfeiçoamento entre si.

O número de funcionais, até 2020, já passava de 300, com expectativas de crescimento (MORGANTE e PEVERATI, 2020). A tabela 3 contém algumas das principais famílias de funcionais e alguns dos seus principais exemplares.

Tabela 3. Conjunto de 4 famílias de funcionais e seus exemplos

Família	Exemplares	Família	Exemplares
LDA	SVWN PW-LDA	Híbridos (HF+GGA/meta GGA)	B3LYP M06-2X
GGA	PBE BLYP	Correção de dispersão	B3LYP-D3 ω B97X-D

Fonte: próprio autor

2.5.1 Coupled Cluster

O método CC (do inglês - *Coupled Cluster*) surge como um dos conhecidos métodos pós-Hartree-Fock que visam aproximar os valores para a energia de correlação $\varepsilon_{\text{corr}}$. A teoria CC se fundamenta no operador de cluster, \hat{T} , que aplica parâmetros de excitação eletrônica na função de onda, conservando a propriedade de “*size extensivity*” do método (YOUNG, 2001; LEE; KUCHARSKI; BARTLETT, 1984). Tal operador é exponencial e quando aplicado na função gera o seguinte formato:

$$|\psi_{\text{exato}}\rangle = |\psi_{\text{CC}}\rangle = e^{\hat{T}}\phi_0 \quad (3)$$

Assim como o método HF, o CC se fundamenta na resolução da função de onda. Além disso, o operador de cluster pode ser expandido em uma somatória de outros operadores de cluster:

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots \quad (4)$$

Tal método foi construído para sistemas de vários corpos, sendo isso representado pela somatória dos operadores, que consideram um esquema de excitações simples, duplas, triplas e outras aproximações. O CCSD(T) (CC com excitações simples e duplas no esquema variacional e triplas no modelo perturbativo) é tido como “padrão-ouro” da química quântica, principalmente quando aplicado a conjuntos de base extensos, embora o custo computacional seja alto para moléculas e sistemas maiores (ZAMIRRI *et al.*, 2019).

Neste trabalho, o nível utilizado será o CCSD(T) para cálculos de energia SP (single point), como forma de aperfeiçoar os dados termoquímicos obtidos por meio dos cálculos de frequências vibracionais por DFT, dada a acurácia para resultados termodinâmicos que a teoria CC possibilita.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

A partir da escolha do funcional para o método DFT, a aplicação do CCSD(T) para correções energéticas e do conjunto de base a ser utilizado, o objetivo do trabalho concentra-se em:

- Propor uma rota de formação para o glicaldeído no ISM a partir do precursor etanol e avaliar a viabilidade termodinâmica do processo a partir de dados de energia obtidos pelos métodos teóricos DFT e CCSD(T).

3.2 Objetivos específicos

- Escolher um funcional e conjunto de base a partir da revisão de trabalhos sobre o glicaldeído no ISM;
- Realizar cálculos teóricos de otimização, frequências, scan, estado de transição (TS - do inglês, *transition state*), coordenada intrínseca de reação (IRC - do inglês, *intrinsic reaction coordinate*), Single Point (SP) para o mecanismo proposto utilizando a DFT;
- Efetuar cálculos de Single Point (SP) com a teoria CC (Coupled Cluster), do tipo CCSD(T), para a obtenção de dados termoquímicos mais acurados;
- Construir curvas de energia e elaborar gráficos comparativos, a partir dos dados obtidos das superfícies de energia potencial (PES), para o mecanismo utilizando dados termodinâmicos obtidos tanto por DFT, quanto pelo método combinado CCSD(T)//DFT.

4 METODOLOGIA

4.1 Sistema em estudo

O mecanismo em análise neste trabalho possui 4 etapas, com a figura 7 expondo o mecanismo proposto. A sequência de equações químicas é:

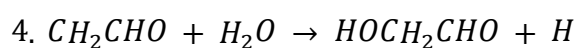
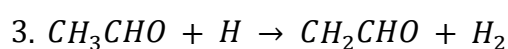
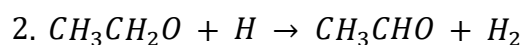
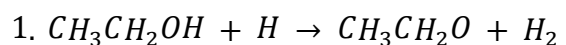
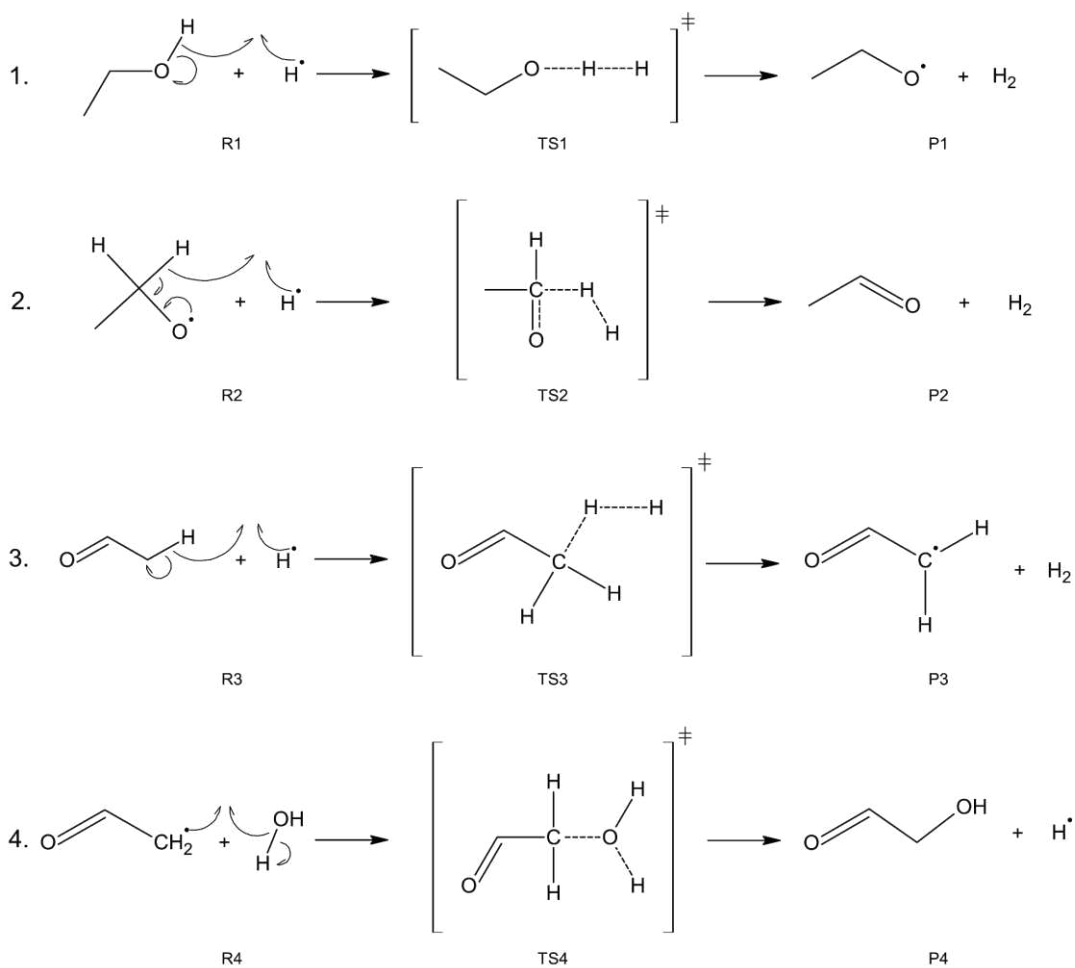


Figura 7. Esquema do mecanismo reacional proposto para a síntese do glicolaldeído



Na figura 7, os reagentes, produtos e estados de transição são referidos como “R”, “P” e “TS”, respectivamente. No presente trabalho, o estado de transição é referido como “TS” (do inglês, *Transition State*) em referência ao cálculo de estado de transição que foi utilizado para determinar a geometria de tais estruturas.

As reações são do tipo neutro-radical e radical-radical e, como é possível observar, o precursor é a molécula de etanol na fase gasosa, que já foi detectada no ISM. Outrossim, a utilização, em excesso com relação aos intermediários das etapas, do radical H e da molécula de H₂O se baseia em suas amplas presenças no ISM (DISHOECK; HERBST; NEUFELD, 2013). Além disso, a presença de radiação como fonte de energia externa foi desconsiderada. Por conseguinte, o mecanismo supracitado pode ser descrito da seguinte forma:

1. Ataque inicial do radical $\cdot\text{H}$ à molécula neutra de etanol, gerando a molécula neutra de H₂ e do radical etóxido.
2. Ataque do radical $\cdot\text{H}$ ao hidrogênio do carbono que está ligado ao átomo de oxigênio (carbono 1). A reação concertada gera como produtos duas moléculas neutras: H₂ e o etanal.
3. Ataque do radical $\cdot\text{H}$ ao hidrogênio do carbono 2 da molécula neutra de etanal, gerando o H₂ e um radical 2-oxoetil.
4. Uma reação concertada entre o radical 2-oxoetil com uma molécula de H₂O, gerando a molécula neutra de glicolaldeído e o radical $\cdot\text{H}$.

4.2 Infraestrutura computacional

Os cálculos quânticos computacionais foram realizados no cluster computacional do Centro Nacional de Processamento de Dados de Alto Desempenho de São Paulo, o CENAPAD-SP, no ambiente Lovelace.

O cluster é composto pelo Dell AMD Epyc 7662 / nVIDIA Tesla A100 instalado em 2021 e Dell R6525 (AMD EPYC 7443) instalado em 2023, totalizando 87 nós de processamento, que podem ser divididos em:

- 8 nós com 2 processadores AMD Epyc 7662 e 512 GB de memória RAM
- 5 nós com 2 processadores AMD Epyc 7662, 2 gpus NVIDIA Tesla A100 e 512 GB de memória RAM
- 2 nós com 2 processadores AMD Epyc 7H12 e 2 TB de memória RAM

- 22 nós com 2 processadores AMD Epyc 7443 e 128 GB de memória RAM

Atualmente, o poder de processamento teórico é do sistema Dell/AMD/NVIDIA é de aproximadamente de 291 TFOPLs nas CPUs e de 97 TFOPLs nas GPUs.

Solução de armazenamento SDS (Software Defined Storage) baseada no software CEPH composta por:

- **6 servidores Dell EMC R740xd2 configurados com:**
 - 2 processadores Intel Xeon Silver 4210R
 - 384 GB de memória
 - 22 HDD de 12 TB SATA3 7200 RPM
- **1 servidor HPE DL380 Gen 11 configurado com:**
 - 2 processadores Intel Xeon Silver R4410Y 2.0GHz 12-core
 - 384 GB de memória
 - 4 x 3,84 TB NVME

 - 12 HDD de 20 TB SAS 12G
- **27 x SSD 3.84TB SATA III - Kingston DC600M**
- **1x Servidor Supermicro Storage SuperServer SSG-641E-E1CR24H**
 - 2x Intel 4410Y Processors with 12 cores, 2.0GHz
 - 512 GB de memória
 - 2x 7.68TB SSDs
- **940 TB de espaço para armazenamento e áreas de scratch**

A utilização dos servidores teve foco em cálculos quânticos realizados no programa *Gaussian 09*, revisão C.01, que está listado como um programa disponível no CENAPAD-SP.

4.3 Métodos computacionais

O uso da DFT baseia-se na boa relação entre o custo computacional e a qualidade dos resultados obtidos, sendo tal teoria bastante utilizada em cálculos no contexto do ISM. Por outro lado, na tentativa de se obter resultados termoquímicos mais acurados, a CCSD(T) foi utilizada em junção com a DFT e a razão para isso é que o método DFT possui uma falha intrínseca à teoria, que surge do erro de autointeração (SIE, em inglês *Self-Interaction Error*), onde os termos de troca-correlação aproximados não corrigem termos coulombianos de energia. Logo, tal fato dificulta um tratamento matemático adequado dos elétrons isolados ou pouco localizados, como é o caso dos radicais utilizados neste trabalho, principalmente com relação ao $\cdot\text{H}$. Embora o funcional M06-2X possua uma boa quantidade de troca de HF, ela não anula totalmente a SIE. Assim, valores de energia podem ser subestimados ou superestimados por conta da estabilização inadequada de elétrons, o que afeta na construção de barreiras energéticas adequadas (BAO *et al.*, 2018). Portanto, dado que a CCSD(T) é um método baseado em construção e resolução de funções de onda determinantis, assim como as resoluções de Hartree-Fock, o cancelamento integral da SIE por meio dos termos de troca-correlação é um procedimento padrão e será aproveitado, neste trabalho, para cálculos de energia eletrônica (E_{ee}).

Ademais, o conjunto de base escolhido foi o aug-cc-pVTZ e o funcional utilizado na DFT foi o M06-2X. Assim, os níveis de teoria foram denotados por M06-2X/aug-cc-pVTZ e CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ, de modo que foram aplicados para as otimizações, frequências, TS e IRC. Ademais, os cálculos foram realizados considerando uma temperatura de 10 K, com a aplicação de um vácuo como forma de simular as condições do ISM, especificamente de nuvens moleculares mais frias.

Em relação ao funcional M06-2X, da família de funcionais de Minnesota M06, este é de alta não localidade, possuindo o dobro do conteúdo de troca não-local (“2X”) em comparação com o M06. Além disso, o M06-2X é parametrizado para não-metals, com uma boa aplicabilidade para cálculos de termoquímica de grupo principal e cinética, interações não-covalentes, além de cálculos de excitação eletrônica (ZHAO; TRUHLAR, 2007). Por conseguinte, dado a utilidade desse funcional para moléculas orgânicas menores e seus usos em alguns trabalhos na área de Astroquímica, o M06-2X será aplicado no presente trabalho.

No que tange ao conjunto de base utilizado em todos os cálculos, aug-cc-pVTZ, um conjunto de base da família *correlation-consistent* (“cc”) de Dunning, com o “VTZ” significando que é um conjunto triplo zeta (ζ) de valência, com a inclusão de funções de

polarização (“p”) e funções difusas (“aug” - *augmented*) (DUNNING, 1989; JENSEN, 2012). Assim, devido ao seu amplo uso aliado à DFT e CCSD(T) em textos já mencionados anteriormente, tal conjunto de base será aplicado neste trabalho.

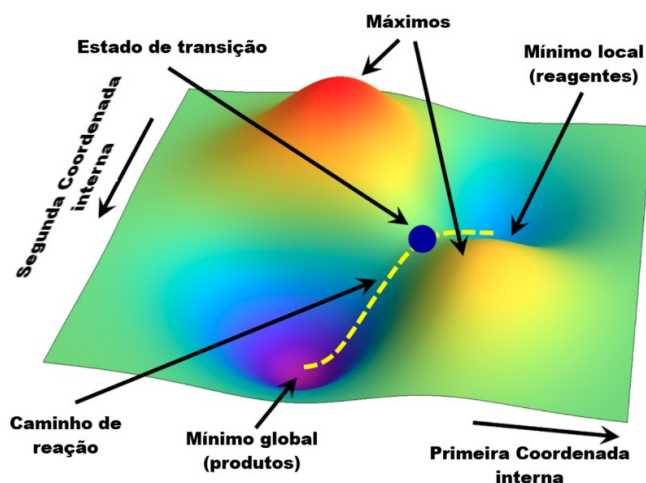
4.3.1 Single Point (SP)

Single Point, ou energia de ponto único, é um tipo de cálculo que visa determinar a energia de um sistema químico, estabelecendo suas propriedades. Isso é feito sem otimizações, ou seja, sobre a geometria molecular original presente no arquivo de input (FORESMAN e FRISCH, 1996). Os Cálculos SP foram realizados a nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ sob os estados estacionários da reação. O intuito desse passo é obter energias mais acuradas, dado a eficácia da teoria CCSD(T) para cálculos termoquímicos. Assim, o nível de teoria é denotado por CCSD(T)//M062X/aug-cc-pVTZ.

4.3.2 Otimização e frequência

Cálculos de otimização, especificamente otimizações geométricas, normalmente buscam pelos pontos de mínimos em uma superfície de energia potencial (PES - do inglês, *Potential Energy Surface*). A PES é uma forma de representar graficamente a relação existente entre as conformações geométricas possíveis do sistema e suas energias correspondentes.

Figura 8. Ilustração de uma PES genérica, com os pontos críticos destacados: mínimo local (reagentes), mínimo global (produtos) e ponto de sela (estado de transição)



Fonte: imagem adaptada de ZAMIRRI *et al.*, 2019

Nessas superfícies é muito comum a existência de pontos de mínimo local, mínimo global, máximo local, máximo global e pontos de sela. No caso, os pontos de mínimo representam conformações de menor energia do sistema, com tais pontos sendo denominados como “estados de equilíbrio” ou “pontos estacionários” do sistema (FORESMAN e FRISCH, 1996). A figura 8 exemplifica uma PES genérica, com os pontos críticos destacados.

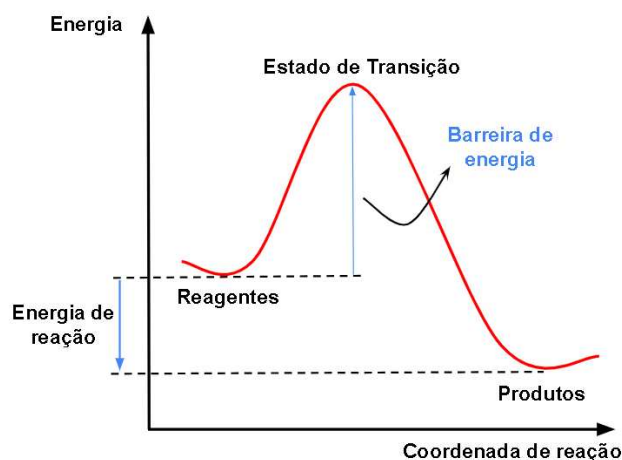
Neste trabalho, dois tipos de otimizações geométricas foram realizadas: minimizações e estados de transição (tópico 4.3.3). No caso das minimizações, as geometrias dos sistemas de reagentes, produtos e estados de transição foram otimizadas para se obter a conformação de menor energia (mínimos local e global, como na figura 8), que graficamente se apresenta como pontos no fundo dos vales da PES. Utiliza-se os estados estacionários para definir uma geometria ideal para os reagentes, produtos e estados de transição, pois em sistemas químicos reais as moléculas se apresentam em seu estado de menor energia, com suas conformações em equilíbrio com o meio que as suportam (FORESMAN e FRISCH, 1996).

Por outro lado, os cálculos de frequência são realizados em conjunto ou após as otimizações geométricas, sempre utilizando o mesmo nível de teoria da otimização. Esse tipo de análise é aplicada principalmente nos estados de equilíbrio do sistema, onde as vibrações são regulares e previsíveis. Os dados de frequência obtidos podem ser usados para obter espectros de infravermelho e Raman, para identificar a natureza de um estado estacionário na PES, para a obtenção de dados termoquímicos (ΔG , ΔH e ΔS) do sistema e correções de energia como a energia de ponto zero do sistema (ZPE - *Zero Point Energy*) (FORESMAN e FRISCH, 1996).

No atual estudo, cálculos de otimização e frequência foram realizados para a obtenção de estruturas para o cálculo do estado de transição e obtenção de dados termoquímicos do sistema. Os sistemas reagentes e produtos de cada etapa reacional foram otimizados a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, assim como suas frequências calculadas em conjunto à otimização. Além disso, dado que as energias de ponto zero foram contabilizadas para os cálculos de energia relativa entre os estados estacionários, denota-se que a energia foi obtida por M06-2X/aug-cc-pVTZ+ZPE.

4.3.3 Estado de Transição (TS - *Transition State*)

Figura 9. Ilustração genérica de um perfil energético para uma reação exotérmica



Fonte: próprio autor

Como na figura 9, o estado de transição (TS - do inglês, *Transition State*) de uma reação se localiza no máximo da curva, sendo uma estrutura intermediária entre reagentes e produtos. A barreira energética separa o TS dos reagentes e produtos, e representa a energia necessária para a ocorrência da reação.

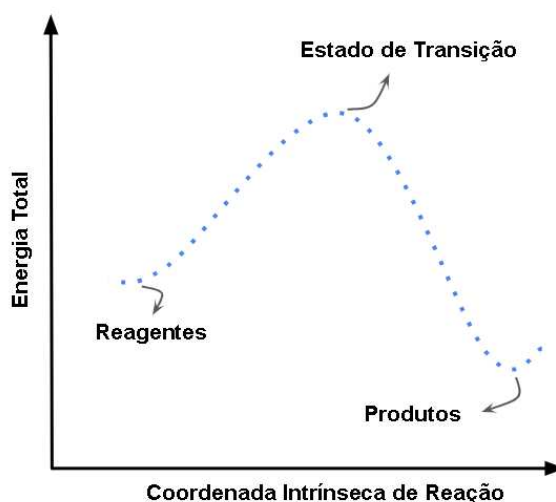
Nas PES, o TS é reconhecido como um ponto de sela da superfície, ou seja, um ponto que é um mínimo em uma coordenada de reação e máximo em outra coordenada de reação. O TS é um caso especial do cálculo de otimização, no caso deste trabalho, utilizando os reagentes e produtos otimizados em uma técnica conhecida como *QST2*, e, quando necessário, em uma técnica alternativa conhecida como *TS (berny)*, utilizando uma boa geometria inicial para o estado de transição (*Gaussian 09*). Quando o TS é obtido, um cálculo de otimização e frequência é realizado sobre a estrutura, revelando assim, em caso positivo para uma estrutura de transição, uma única frequência imaginária (frequência com valor negativo no output) (FORESMAN e FRISCH, 1996).

No presente trabalho, duas especificações moleculares foram utilizadas (reagentes e produtos otimizados), a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, no input do *QST2* (*Gaussian 09*) para a obtenção de uma estrutura de estado de transição.

4.3.4 Coordenada Intrínseca de Reação (IRC - *Intrinsic Reaction Coordinate*)

O cálculo de IRC é um dos meios, além da existência da frequência negativa, de confirmar se um TS conecta os reagentes e produtos, dado que tal técnica examina o caminho da reação, partindo do ponto de sela e seguindo para ambas as direções a partir da estrutura do TS, otimizando a geometria do sistema de moléculas a cada passo do caminho (figura 10). Ademais, na PES podem existir vários caminhos que conectam os pontos estacionários (reagentes e produtos), porém por meio do IRC é possível localizar o caminho de menor energia que conecta as estruturas ao TS (FORESMAN e FRISCH, 1996). Neste trabalho, o IRC foi utilizado para confirmar se a estrutura encontrada para o TS pertence de fato ao sistema reagente-produto que foi utilizado no cálculo *QST2*

Figura 10. Ilustração genérica de um perfil energético de um cálculo IRC de uma reação exotérmica



Fonte: próprio autor

A partir da análise dos reagentes e produtos gerados pelo IRC, realiza-se cálculos de otimização e frequência sobre as estruturas dos estados estacionários e aplica-se a etapa dos cálculos Single Point a nível CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ, junto a ZPE, para correções de valores de energia.

4.3.5 SCAN

Cálculos de varredura (*Scan*, em inglês) funcionam analisando o perfil energético de algum ou vários parâmetros moleculares ao longo da PES, isso através de sucessivos cálculos

de single point sobre as geometrias moleculares dentro de uma faixa de variação escolhida para o parâmetro. Entre os parâmetros possíveis de serem analisados, tem-se: comprimento de ligações, ângulos de ligação e ângulos diedros (FORESMAN e FRISCH, 1996). No presente trabalho, cálculos de varredura utilizando o comprimento de ligações e ângulos diedros como parâmetros foram realizados a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ. O objetivo da aplicação de tal técnica foi obter estruturas moleculares iniciais dos sistemas de reagentes e produtos de menor energia para serem utilizadas nas otimizações em substituição às suposições visuais das geometrias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante do que foi exposto, as técnicas de cálculo apresentados tem como finalidade a obtenção de valores de energia para as quatro etapas do sistema. Logo, cálculos de otimização e frequência dos estados estacionários foram realizados com o fito de retornarem parâmetros termoquímicos do sistema, entre eles: a energia eletrônica total (E_{ee}), a energia interna (E_{tot}), a correção ZPE (E_{ZPE}), a entropia (S), a entalpia (H), a energia de Gibbs (G) e, por fim, a energia de ativação (E_a).

Abaixo são apresentadas algumas equações com relação aos parâmetros energéticos gerados no arquivo output:

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e \quad (5)$$

$$H_{corr} = E_{tot} + \kappa_b T \quad (6)$$

$$G_{corr} = H_{tot} + TS_{tot} \quad (7)$$

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad (8)$$

A equação 5 representa os componentes que formam a energia interna do sistema, com contribuições translacionais, rotacionais, vibracionais e eletrônicas. As equações 6 e 7 representam, respectivamente, as correções térmicas para a entalpia e energia de Gibbs como variáveis que dependem dos valores de energia interna do sistema, corrigida por termos de temperatura apresentados nas equações, em que κ_B denota a constante de Boltzmann. Por fim, as componentes que contribuem, análogas a equação 5, para o valor de entropia total do sistema, são explicitadas na equação 8 (OCHTERSKI, 2000).

Ademais, para os cálculos de ΔE_{tot} , ΔH , ΔG , ΔE_{ee} para cada estado estacionário, as correções térmicas supracitadas são utilizadas segundo as equações 9, 10, 11 e 12 (OCHTERSKI, 2000).

$$\Delta E_{tot} = E_{ee} + E_{corr} \quad (9)$$

$$\Delta H = E_{ee} + H_{corr} \quad (10)$$

$$\Delta G = E_{ee} + G_{corr} \quad (11)$$

$$\Delta E_{ee} = E_{ee} + E_{ZPE} \quad (12)$$

No presente estudo, os cálculos foram realizados considerando a aplicação de um vácuo e a uma temperatura de 10 K. Adicionalmente, os perfis de energia serão construídos utilizando os dados para a energia eletrônica total e a energia de Gibbs do sistema, isso para a obtenção das energias de ativação (E_a) e discussões sobre espontaneidade, respectivamente. A partir das variações de $\Delta E_{tot,r}$, ΔH_r , ΔG_r , e $\Delta E_{ee,r}$ para as reações, como nas equações abaixo, a viabilidade dos processos será avaliada.

$$\Delta E_{tot,r} = \sum E_{tot,PRODUTOS} - \sum E_{tot,REAGENTES} \quad (13)$$

$$\Delta H_r = \sum H_{PRODUTOS} - \sum H_{REAGENTES} \quad (14)$$

$$\Delta G_r = \sum G_{PRODUTOS} - \sum G_{REAGENTES} \quad (15)$$

$$\Delta E_{ee,r} = \sum E_{ee,PRODUTOS} - \sum E_{ee,REAGENTES} \quad (16)$$

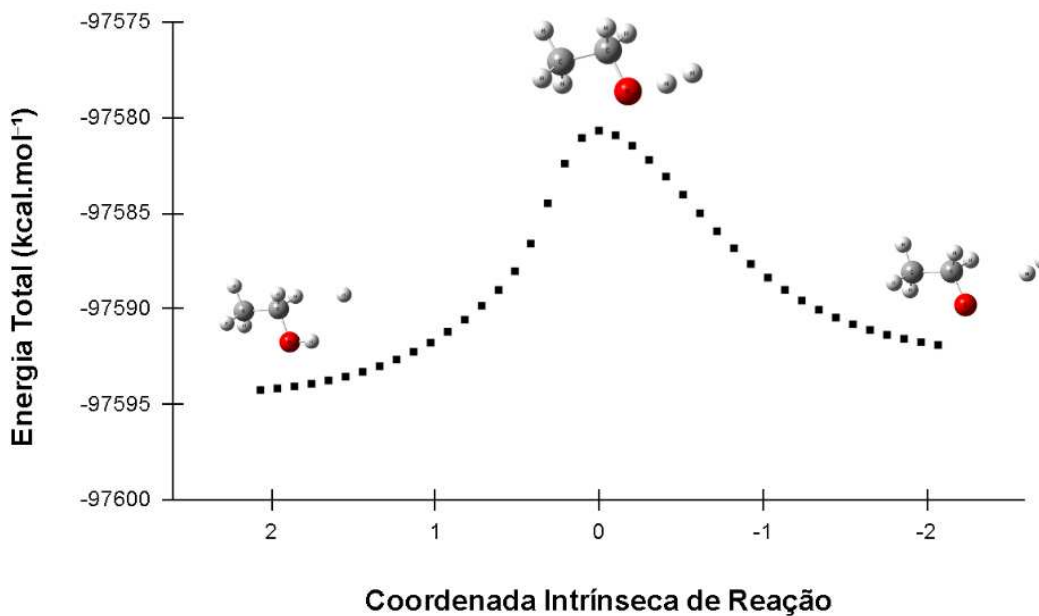
5.1 Etapas reacionais

5.1.1 Etapa 1

A partir da estrutura dos produtos e reagentes, otimizadas a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, uma estrutura de estado de transição foi encontrada e submetida a um cálculo de IRC. O gráfico 1 representa a variação de energia eletrônica total ao longo da curva que liga os

reagentes, produtos e estado de transição. O IRC confirmou que as estruturas utilizadas pertencem ao caminho de reação que leva ao estado de transição adquirido.

Gráfico 1. Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 40 passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Assim, submetendo as estruturas de reagentes e produtos obtidas no IRC a cálculos de otimização e frequência, e aplicado correções de energia eletrônica com o auxílio da teoria CCSD(T), obteve-se os dados necessários para a análise termodinâmica.

A tabela 4 e os gráficos 2 e 3 expõem os valores de energia obtidos para o sistema e o perfil energético com relação a energia eletrônica relativa e energia de Gibbs relativa, respectivamente.

Tabela 4. Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 1, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K.

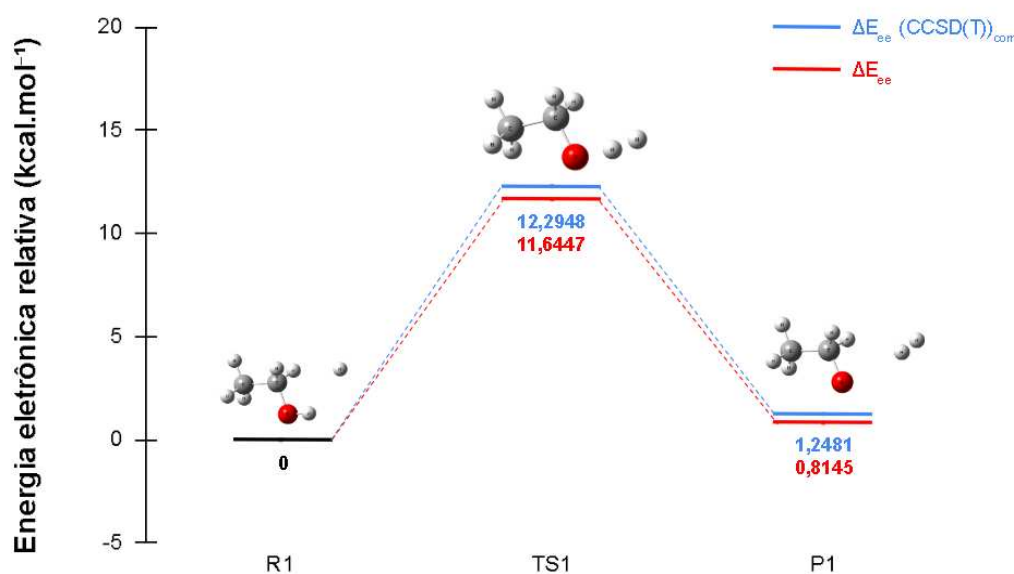
$1. CH_3CH_2OH + H \rightarrow CH_3CH_3O + H_2$			
Parâmetros energéticos (kcal.mol ⁻¹)	R1	TS1	P1
CCSD(T)//M06-2X			

E_{ee}	-97407,08671	-97394,79192	-97405,83859
ΔE_{tot}	-97407,02710	-97394,73230	-97405,77898
ΔH	-97407,00702	-97394,71222	-97405,75890
ΔG	-97407,63641	-97395,05735	-97406,10968
M06-2X			
E_{ee}	-97543,89821	-97532,25352	-97543,08371
ΔE_{tot}	-97543,83860	-97532,19391	-97543,02409
ΔH	-97543,81852	-97532,17383	-97543,00464
ΔG	-97544,16616	-97532,51896	-97543,35479

Fonte: próprio autor

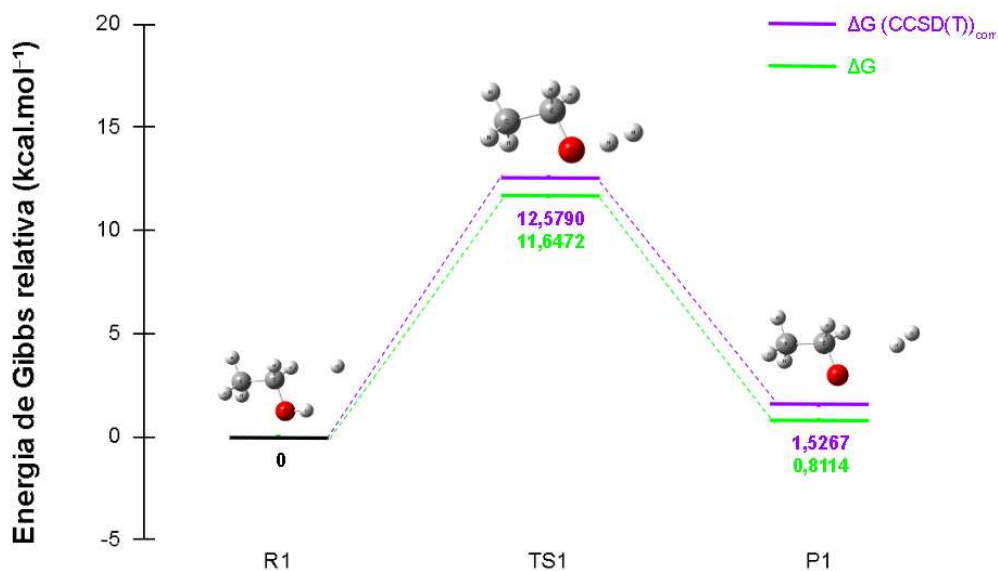
Os valores de energia relativa foram calculados a partir dos dados da tabela 4, sendo a energia dos reagentes definida, nos gráficos 2 e 3, com 0 kcal.mol^{-1} . Nos gráficos 2 e 3 é possível notar como a energia eletrônica calculada por CCSD(T) afeta os dados de barreira energética (E_a), ΔE_{ee} e ΔG . Para ambos os perfis de energias, os parâmetros citados foram subestimados pela DFT.

Gráfico 2. Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Gráfico 3. Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

A partir da tabela 4, os dados de energia eletrônica, entalpia, energia de Gibbs e energia interna são utilizados, seguindo as equações 13, 14, 15 e 16, para a obtenção de valores dos parâmetros reacionais:

Tabela 5. Valores de energias reacionais para a etapa 1 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ

CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)	M06-2x/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)
$\Delta E_{ee,r} = +1,2481$	$\Delta E_{ee,r} = +0,8145$
$\Delta E_{tot,r} = +1,2481$	$\Delta E_{tot,r} = +0,8145$
$\Delta H_r = +1,2481$	$\Delta H_r = +0,8139$
$\Delta G_r = +1,5267$	$\Delta G_r = +0,8114$

Fonte: próprio autor

A partir do valor de $+1,2481 \text{ kcal.mol}^{-1}$ obtido para entalpia obtido e do valor de $+1,567 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para a energia de Gibbs para a reação, pode-se afirmar que a etapa 1, a nível CCSD(T)//DFT, constitui uma reação não espontânea e endotérmica, com uma barreira de energia (E_a) de $+12,2948 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

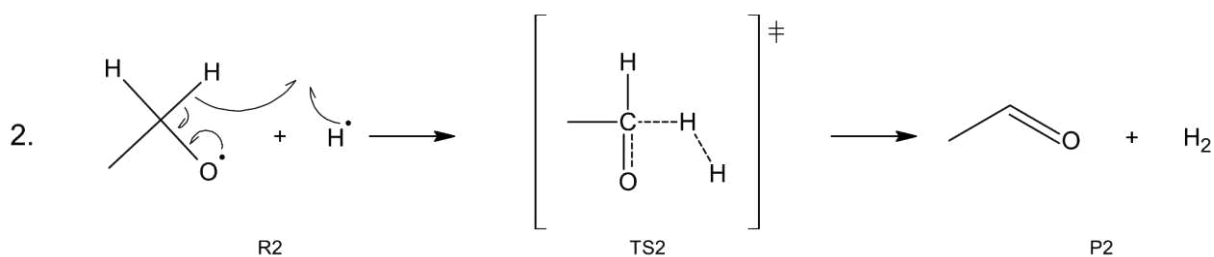
Ademais, a nível DFT, com a entalpia e a energia de Gibbs reacional assumindo os valores respectivos de $+0,8139 \text{ kcal.mol}^{-1}$ e $+0,8114 \text{ kcal.mol}^{-1}$, a reação é classificada como endotérmica e não espontânea, com uma barreira de energia de $+11,6446 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Na tabela 5, as diferenças entre os valores encontrados por CCSD(T)//DFT e DFT são notáveis e podem ser justificadas pelo erro de autointeração (SIE) presente na própria DFT (BAO *et al.*, 2018). Tal erro gera imprecisões nos cálculos de E_{ee} que envolvem radicais, como é o caso da etapa atual por conta do radical $\cdot\text{H}$ nos reagentes e o radical $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$ nos produtos. Portanto, as energias eletrônicas obtidas por CCSD(T) são mais exatas e confiáveis.

5.1.2 Etapa 2

A proposta inicial para a etapa 2 do mecanismo, representada na figura abaixo, representa um problema para a metodologia utilizada neste trabalho.

Figura 11. Esquema do mecanismo reacional da etapa 2



Fonte: próprio autor

No mecanismo, pode-se observar que a reação ocorre entre dois radicais, em que o radical $\cdot\text{H}$ abstrai um átomo de hidrogênio da molécula, levando ao estado de transição TS2, de modo que o elétron radical do oxigênio se combina com o elétron da ligação C-H, resultando em uma dupla ligação e dando origem ao etanal e ao H_2 . Todavia, dado às altas energias conhecidas dos radicais livres, é cineticamente mais favorável uma recombinação do radical $\cdot\text{H}$ com o radical $\cdot\text{O}$, pertencente ao radical 2-oxoetil, produzindo novamente o precursor etanol.

Isso ocorre devido às pequenas, ou inexistentes, energias de ativação para reações do tipo radical-radical, gerando uma vantagem sobre reações neutro-radical. Esse fato tem impacto direto nos cálculos quânticos para a obtenção do estado de transição utilizando a DFT, já que as tentativas de otimização dos reagentes e cálculos de estado de transição por *QST2* não levaram a resultados com parâmetros convergentes nos critérios do *Gaussian 09*. Outrossim, com relação aos reagentes, as otimizações de um sistema contendo dois radicais ligeiramente próximos geraram geometrias do tipo:

Figura 12. Resultado a otimização dos reagentes a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ

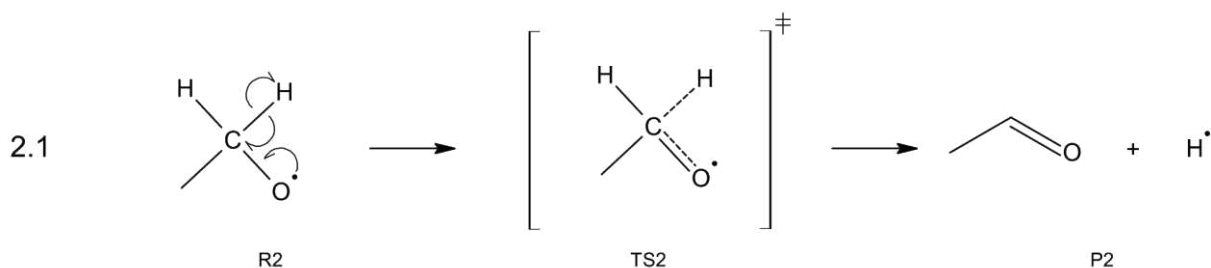


Fonte: próprio autor

Na figura 12, observa-se que o radical $\cdot\text{H}$ abstraiu o átomo de hidrogênio da molécula, originando o etanal. Esse resultado, além de não convergente, reproduz a geometria para os produtos, invalidando uma proposta de TS por *QST2*.

Assim, para esse mecanismo, não foi possível encontrar um estado de transição e nem realizar cálculo de frequências sobre os estados estacionário, tornando a análise termodinâmica impossível. Ademais, um outro mecanismo, exposto na figura 13, foi proposto para a aplicação da metodologia.

Figura 13. Esquema do mecanismo reacional da etapa 2.1

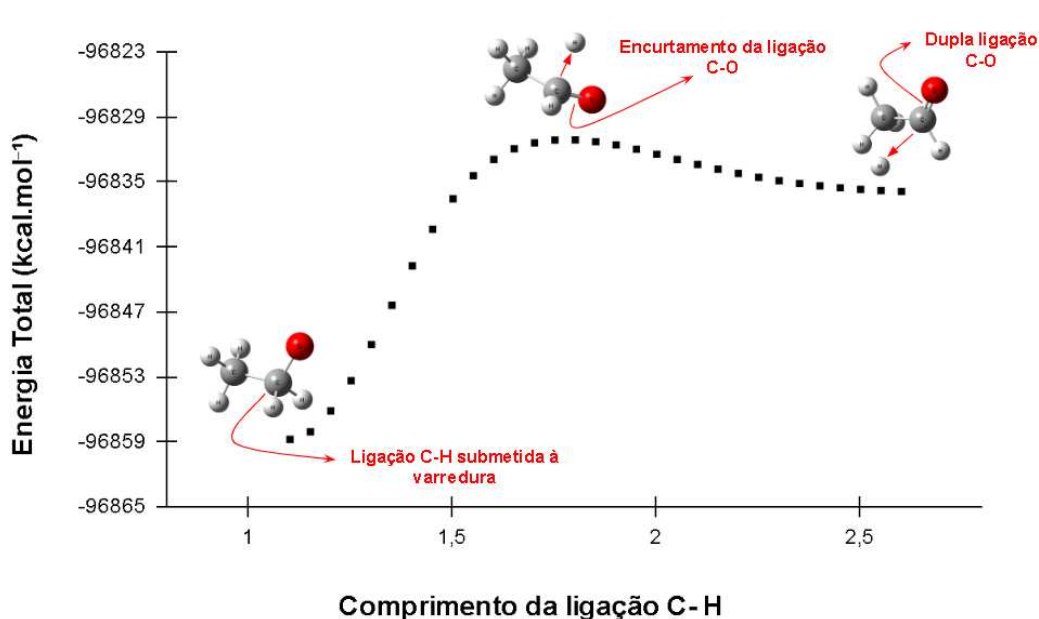


Fonte: próprio autor

No mecanismo acima, ocorre uma espécie de reação de eliminação intramolecular, com a saída do radical $\cdot\text{H}$ e a formação de uma ligação dupla entre o oxigênio e o carbono,

gerando o etanal e liberando $\cdot\text{H}$, que é naturalmente instável. Tendo em vista tal rota alternativa, um cálculo de varredura (*SCAN*) sobre a estrutura otimizada do radical $\cdot\text{OCH}_2\text{CH}_3$, utilizando o tamanho da ligação C-H como parâmetro, foi realizado. A varredura contém 30 passos totais com uma variação de $+0,05 \text{ \AA}$ a cada passo, ou seja, iniciando no valor de $1,10218 \text{ \AA}$ e terminando em $2,60218 \text{ \AA}$ para a distância entre os átomos de hidrogênio e carbono no contexto da ligação C-H. No gráfico 4 é possível observar a variação de E_{ee} total para o sistema.

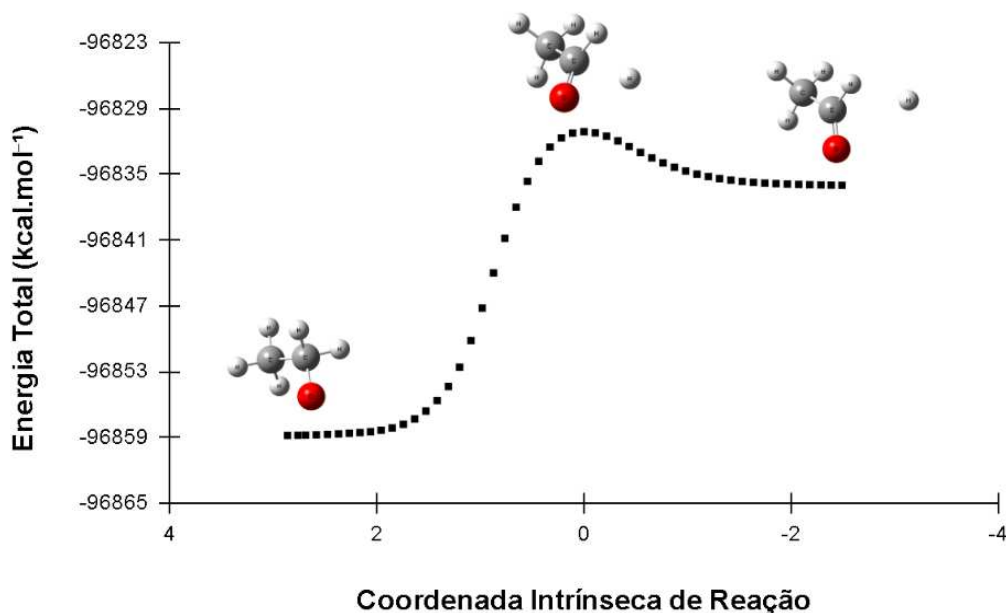
Gráfico 4. Gráfico de varredura contendo 30 passos totais sobre a ligação C-H, com uma amplitude de $+0,05 \text{ \AA}$ para cada passo



Fonte: próprio autor

No gráfico acima, nota-se que há um ponto de máxima E_{ee} , que representa uma estrutura intermediária com relação ao afastamento do átomo de H da ligação C-H (de $1,10218 \text{ \AA}$ para $1,80218 \text{ \AA}$) e o encurtamento da ligação C-O (de $1,36925 \text{ \AA}$ para $1,21531 \text{ \AA}$), sugerindo o aumento do caráter de dupla ligação. Isso sugere que tal estrutura pode representar um estado de transição para o mecanismo 2.1. Desse modo, utilizando a geometria da estrutura de máxima energia na curva de varredura, um cálculo de otimização e frequência foi realizado, confirmando a presença de uma única frequência imaginária para o estado estacionário, caracterizando-o como um estado de transição. Logo, devido a esse fato e de modo a agregar com os resultados, um IRC foi realizado sobre o TS obtido, representado no gráfico 5.

Gráfico 5. Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 50 passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

O perfil da curva do IRC é semelhante ao da curva de varredura, além de possuir reagentes e produtos iguais aos da varredura, confirmando que eles pertencem ao caminho de reação que leva à formação do estado de transição. Assim, submetendo as estruturas obtidas no IRC a cálculos de otimização e frequência, e aplicado correções de energia eletrônica com o auxílio da teoria CCSD(T), obteve-se os dados necessários para a análise termodinâmica.

A tabela 6 e os gráficos 6 e 7 expõem os valores de energia obtidos para o sistema e o perfil energético com relação a energia eletrônica relativa e energia de Gibbs relativa, respectivamente.

Tabela 6. Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 2.1, obtidos nos níveis CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2x/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K.

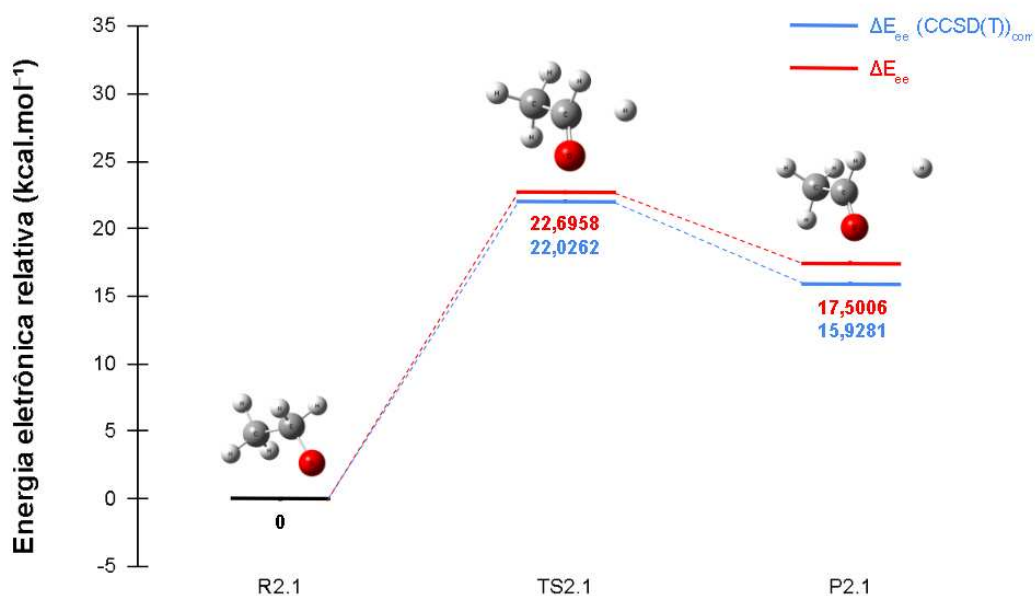
<i>2.1 CH₃CH₂O → CH₃CHO + H</i>			
Parâmetros energéticos (kcal.mol ⁻¹)	R2.1	TS2.1	P2.1

CCSD(T)//M06-2X			
ΔE_{ee}	-96678,062487	-96656,036276	-96662,134414
ΔE_{tot}	-96678,002874	-96655,976663	-96662,074800
ΔH	-96677,983421	-96655,957210	-96662,054720
ΔG	-96678,321649	-96656,294810	-96662,396713
M06-2X			
ΔE_{ee}	-96817,62939	-96794,933622	-96800,12877
ΔE_{tot}	-96817,56977	-96794,874008	-96800,06916
ΔH	-96817,55032	-96794,853928	-96800,04908
ΔG	-96817,88855	-96795,192156	-96800,39107

Fonte: próprio autor

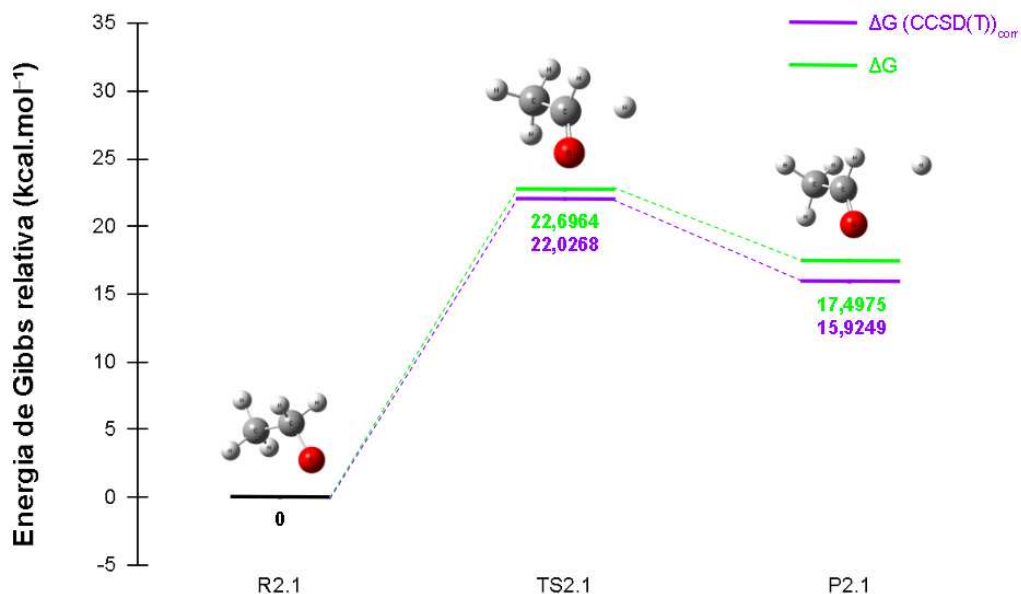
Os valores de energia relativa foram calculados a partir dos dados da tabela acima, sendo a energia dos reagentes definida, nos gráficos 6 e 7, como 0 kcal.mol⁻¹. Nos gráficos abaixo é possível notar como a energia eletrônica calculada por CCSD(T) afeta os dados de barreira energética (E_a), ΔE_{ee} e ΔG . Para ambos os perfis de energias, os parâmetros de energia citados foram superestimados pelo método DFT isolado.

Gráfico 6. Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Gráfico 7. Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

A partir da tabela 6, os dados de energia eletrônica, entalpia, energia de Gibbs e energia interna são utilizados, seguindo as equações 13, 14, 15 e 16, para a obtenção de valores dos parâmetros reacionais:

Tabela 7. Valores de energias reacionais para a etapa 2.1 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ

CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)	M06-2x/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)
$\Delta E_{ee,r} = +15,9281$	$\Delta E_{ee,r} = +17,5006$
$\Delta E_{tot,r} = +15,9281$	$\Delta E_{tot,r} = +17,5006$
$\Delta H_r = +15,9287$	$\Delta H_r = +17,5012$
$\Delta G_r = +15,9249$	$\Delta G_r = +17,4975$

Fonte: próprio autor

A partir do valor de +15,9287 kcal.mol⁻¹ obtido para entalpia de reação e do valor de +15,9249 kcal.mol⁻¹ para a energia de Gibbs para a reação, pode-se afirmar que a etapa 2.1, a nível CCSD(T)//DFT, constitui uma reação não espontânea e endotérmica, com uma barreira de energia (E_a) de +22,0262 kcal.mol⁻¹.

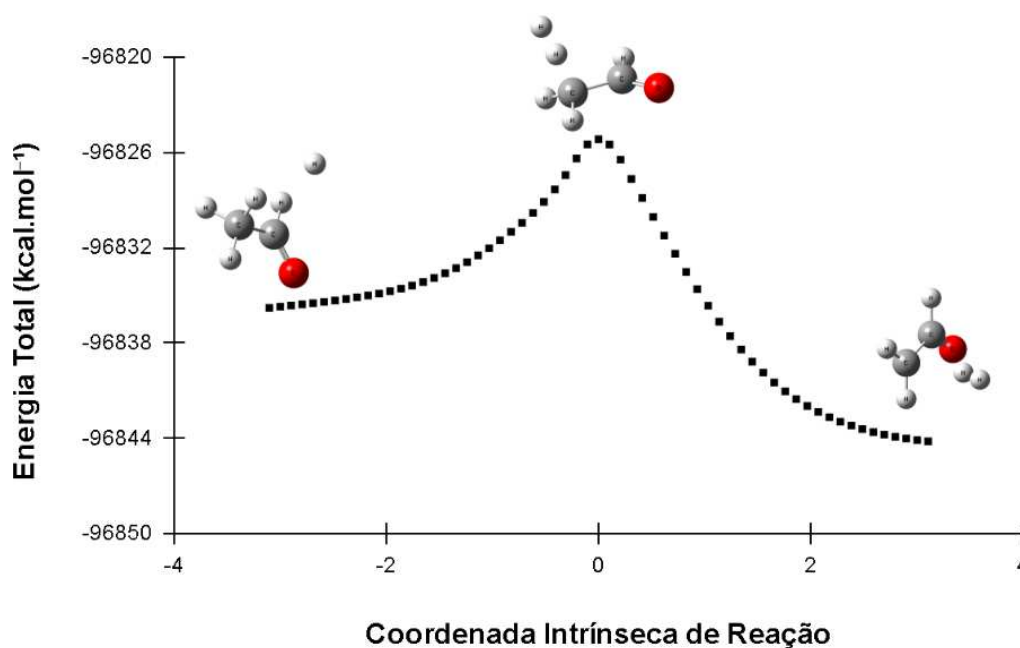
Ademais, a nível DFT, com a entalpia e a energia de Gibbs reacional assumindo os valores respectivos de +17,5012 kcal.mol⁻¹ e +17,4975 kcal.mol⁻¹, a reação é classificada como endotérmica e não espontânea, com uma barreira de energia de +22,6958 kcal.mol⁻¹.

Na tabela 7, as diferenças entre os valores encontrados por CCSD(T)//DFT e DFT são consideráveis e podem ser justificadas pelo erro de autointeração da própria DFT (BAO *et al.*, 2018). A SIE nesta etapa é potencializada pela presença do radical $\cdot\text{H}$, que, no contexto dos produtos, é otimizado a uma certa distância do etanal. Assim, a utilização da CCSD(T) é justificada no sentido de mitigar os erros nas energias eletrônicas obtidas pela DFT.

5.1.3 Etapa 3

A partir da estrutura dos produtos e reagentes, otimizadas a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ, uma estrutura de estado de transição foi encontrada com base em uma frequência imaginária e submetida a um cálculo de IRC. O gráfico 8 representa a variação de energia eletrônica total ao longo da curva que liga os reagentes, produtos e estado de transição. O IRC confirmou que as estruturas utilizadas pertencem ao caminho de reação que leva ao estado de transição adquirido.

Gráfico 8. Perfil de energia eletrônica (E_{ee}) da curva obtida por um IRC de 60 passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Assim, submetendo os estados estacionários obtidos no IRC a novas otimizações e cálculos de frequência, e aplicando correções de energia eletrônica com o auxílio da teoria CCSD(T), obteve-se os dados necessários para a análise termodinâmica.

Entretanto, é importante destacar que, no caso da otimização dos reagentes, o argumento utilizado para a convergência difere com relação aos outros estados estacionários, isso por conta do uso de um critério alternativo pelo *Gaussian 09* que, nesse caso, classificou os parâmetros de força, que são disponibilizados nos arquivos de saída, como desprezíveis. Desse modo, o software encerrou a otimização dos produtos, gerando um estado estacionário que representa um mínimo no caminho de reação da PES, embora não represente comprovadamente um mínimo global. Portanto, entende-se que a análise da etapa 3 se torna, quando comparada às outras etapas reacionais, menos confiável e imprecisa em razão de que 33% dos dados (reagentes) não seguiram os mesmos padrões de critério para a convergência.

A tabela 8 e os gráficos 9 e 10 expõem os valores de energia obtidos para o sistema e o perfil energético com relação a energia eletrônica relativa e energia de Gibbs relativa, respectivamente.

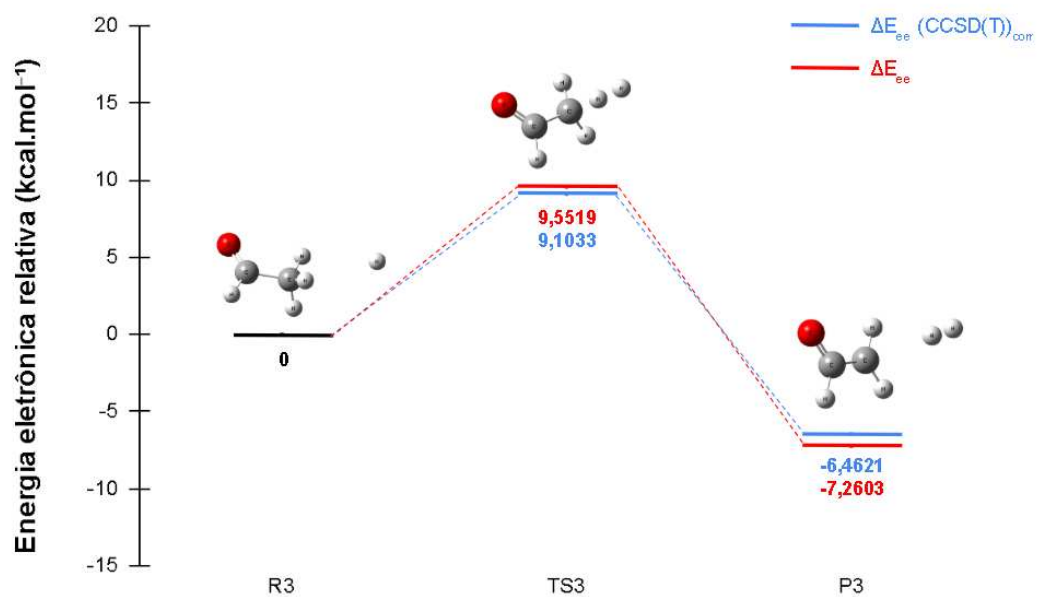
Tabela 8. Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 3, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K.

$3. CH_3CHO + H \rightarrow CH_2CHO + H_2$			
Parâmetros energéticos (kcal.mol ⁻¹)	R3	TS3	P3
CCSD(T)//M06-2X			
ΔE_{ee}	-96662,59375	-96653,49047	-96669,05584
ΔE_{tot}	-96662,52535	-96653,43086	-96668,99121
ΔH	-96662,50527	-96653,41078	-96668,97176
ΔG	-96662,87174	-96653,75026	-96669,32630
M06-2X			
ΔE_{ee}	-96801,30284	-96791,75089	-96808,56313
ΔE_{tot}	-96801,23444	-96791,69128	-96808,49849
ΔH	-96801,21499	-96791,67183	-96808,47841
ΔG	-96801,58146	-96653,75026	-96669,32630

Fonte: próprio autor

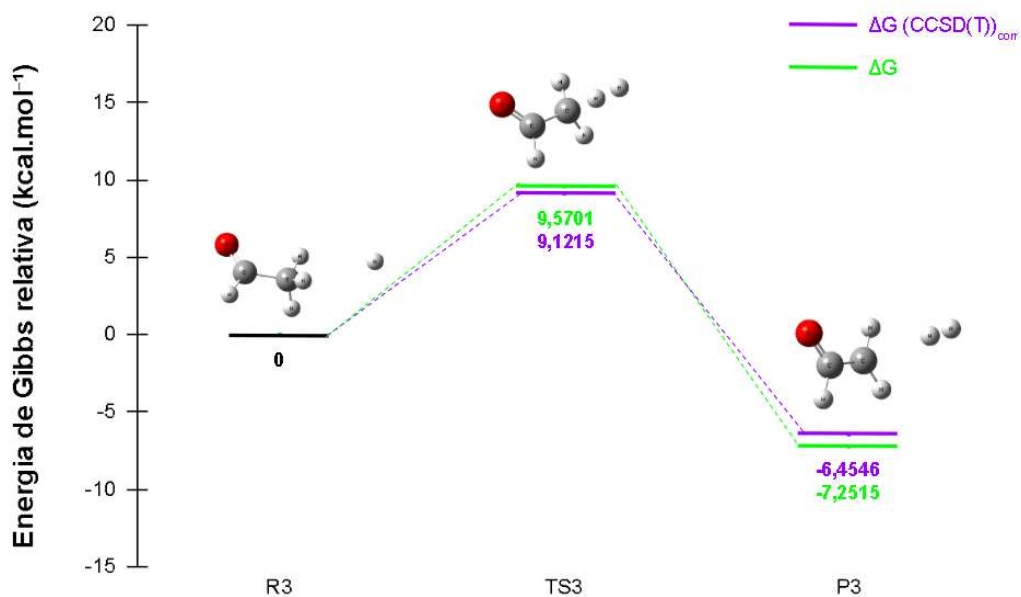
Os valores de energia relativa foram calculados a partir dos dados da tabela 8, sendo a energia dos reagentes definida, nos gráficos 9 e 10, como 0 kcal.mol⁻¹. Conforme é possível observar nos gráficos 9 e 10, nota-se que a energia eletrônica calculada por CCSD(T) afeta os dados de barreira energética (E_a), ΔE_{ee} e ΔG . Para ambos os perfis de energias, um fenômeno interessante ocorre, em que a energia, tanto eletrônica quanto de Gibbs, para o estado TS3, é superestimada, porém para o estado P3 ela é subestimada pela DFT.

Gráfico 9. Perfis de energia eletrônica (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Gráfico 10. Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)/M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

A partir da tabela 8, os dados de energia eletrônica, entalpia, energia de Gibbs e energia interna são utilizados, seguindo as equações 13, 14, 15 e 16, para a obtenção de valores dos parâmetros reacionais:

Tabela 9. Valores de energias reacionais para a etapa 3 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ

CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)	M06-2x/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)
$\Delta E_{ee,r} = -6,4621$	$\Delta E_{ee,r} = -7,2603$
$\Delta E_{tot,r} = -6,4658$	$\Delta E_{tot,r} = -7,2640$
$\Delta H_r = -6,4665$	$\Delta H_r = -7,2634$
$\Delta G_r = -6,4546$	$\Delta G_r = -7,2515$

Fonte: próprio autor

A partir do valor de $-6,4665$ kcal.mol⁻¹ obtido para entalpia e do valor de $-6,4546$ kcal.mol⁻¹ para a energia de Gibbs para a reação pode-se afirmar que a etapa 3, a nível CCSD(T)//DFT, constitui uma reação espontânea, exotérmica e com uma barreira de energia (E_a) de $+9,1033$ kcal.mol⁻¹.

Ademais, a nível DFT, com a entalpia e a energia de Gibbs reacional assumindo os valores respectivos de $-7,2634$ kcal.mol⁻¹ e $-7,2515$ kcal.mol⁻¹, a reação é classificada como exotérmica e espontânea, com uma barreira de energia de $+9,5519$ kcal.mol⁻¹.

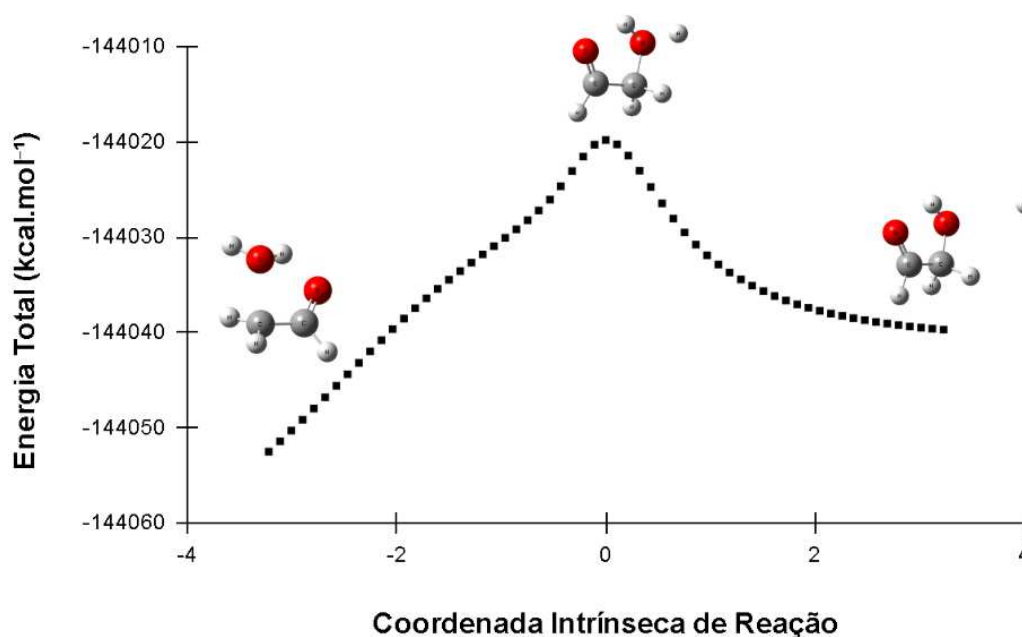
Na tabela 9, assim como na etapa 1, as diferenças entre os valores encontrados por CCSD(T)//DFT e DFT se devem ao erro de autointeração (SIE) presente na DFT, que nesse caso envolvem a presença do radical $\cdot H$ nos reagentes e o radical $\cdot CH_2CHO$ nos produtos.

Por fim, para além da exposição dos valores e retornando a discussão sobre confiabilidade da etapa, é possível afirmar que, devido à baixa temperatura, os resultados para ΔE_{tot} , ΔH e ΔG tendem a ser próximos da ΔE_{ee} , então tomando o IRC (gráfico 8) como uma medida da variação da energia eletrônica durante a reação, como as correções térmicas para os estados estacionários são pequenas a 10 K, é possível julgar qualitativamente a reação como exotérmica e espontânea por conta da variação negativa de E_{ee} entre reagentes e produtos.

5.1.4 Etapa 4

A etapa 4 tem o objetivo de formar a molécula de glicolaldeído, e assim como nas etapas 1, 2.1 e 3, os estados estacionários foram otimizados a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ. Após a aplicação de um cálculo *QST2*, junto a uma otimização extra da geometria obtida por TS por meio do algoritmo de *Berny*, um estado de transição foi encontrado e posteriormente submetido a um cálculo IRC. O gráfico 11 representa a variação de energia eletrônica total ao longo da curva que liga os reagentes, produtos e estado de transição. O IRC confirmou que as estruturas inicialmente utilizadas no *QST2* pertencem ao caminho de reação que leva ao estado de transição adquirido.

Gráfico 11. Perfil de energia eletrônica (E_{ce}) da curva obtida por um IRC de 60 passos totais a nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Assim, submetendo os estados estacionários obtidos no IRC a novas otimizações e cálculos de frequência, e aplicando correções de energia eletrônica com o auxílio da teoria CCSD(T), obteve-se os dados necessários para a análise termodinâmica.

A tabela 10 e os gráficos 12 e 13 expõem os valores de energia obtidos para o sistema e o perfil energético com relação a energia eletrônica relativa e energia de Gibbs relativa, respectivamente.

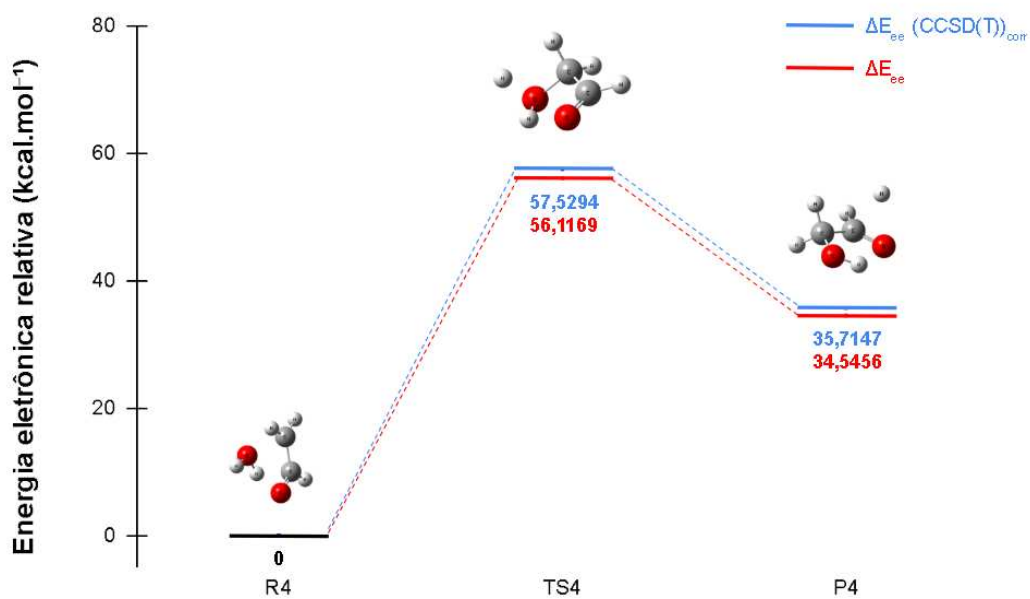
Tabela 10. Valores de parâmetros de energia para o sistema reacional 4, obtidos nos níveis CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2x/aug-cc-pVTZ, com correções ZPE, a uma temperatura de 10 K.

<i>4. CH₂CHO + H₂O → HOCH₂CHO + H</i>			
Parâmetros energéticos (kcal.mol ⁻¹)	R4	TS4	P4
CCSD(T)//M06-2X			
ΔE_{ee}	-143838,559668	-143781,030224	-143802,844964
ΔE_{tot}	-143838,500054	-143780,970611	-143802,785351
ΔH	-143838,479974	-143780,950530	-143802,765898
ΔG	-143838,857735	-143781,316368	-143803,132991
M06-2X			
ΔE_{ee}	-144035,703700	-143979,586780	-144001,158047
ΔE_{tot}	-144035,644086	-143979,527167	-144001,098433
ΔH	-144035,624006	-143979,507714	-144001,078353
ΔG	-144036,002394	-143979,873552	-144001,445446

Fonte: próprio autor

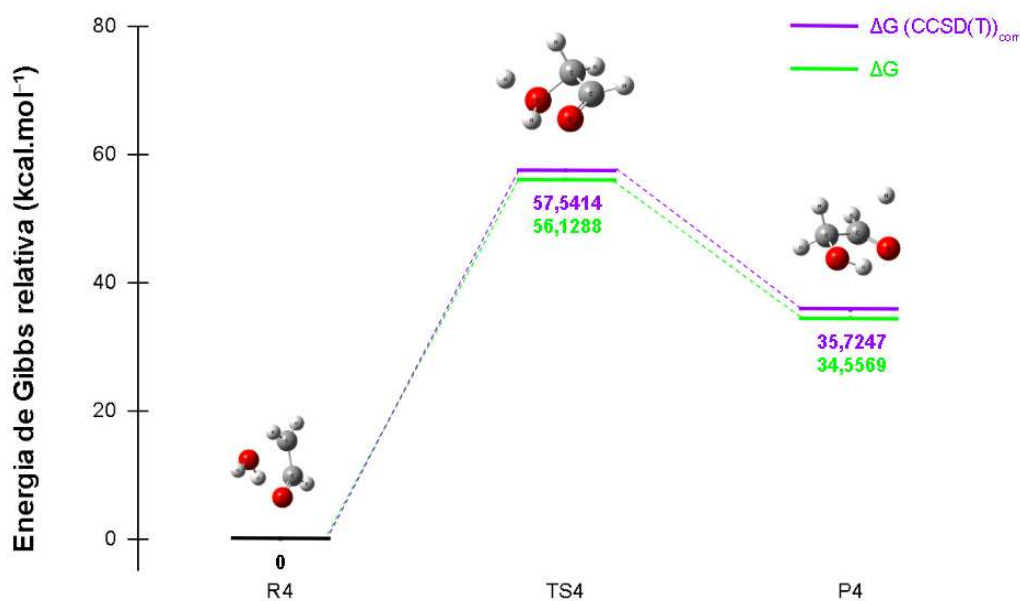
Os valores de energia relativa foram calculados a partir dos dados da tabela 10, sendo a energia dos reagentes definida como 0 kcal.mol⁻¹. Nos gráficos 12 e 13 é possível notar como a E_{ee} calculada por CCSD(T) afeta os dados de E_a , ΔE_{ee} e ΔG , dado que para ambos os perfis de energias, tanto a energia eletrônica a energia de Gibbs são subestimadas pela DFT.

Gráfico 12. Perfis de energia relativa (ΔE_{ee}) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

Gráfico 13. Perfis de energia de Gibbs (ΔG) relativa, a uma temperatura de 10 K. No gráfico, dois conjuntos de dados estão representados, um a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e outro a nível M06-2X/aug-cc-pVTZ



Fonte: próprio autor

A partir da tabela 10, os dados de energia eletrônica, entalpia, energia de Gibbs e energia interna são utilizados, seguindo as equações 13, 14, 15 e 16, para a obtenção de valores dos parâmetros reacionais:

Tabela 11. Valores de energias reacionais para a etapa 4 calculados a nível CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ

CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)	M06-2x/aug-cc-pVTZ (kcal.mol ⁻¹)
$\Delta E_{ee,r} = +35,7147$	$\Delta E_{ee,r} = +34,5456$
$\Delta E_{tot,r} = +35,7147$	$\Delta E_{tot,r} = +34,5456$
$\Delta H_r = +35,7141$	$\Delta H_r = +34,5456$
$\Delta G_r = +35,7247$	$\Delta G_r = +34,5569$

Fonte: próprio autor

A partir do valor de +35,7141 kcal.mol⁻¹ obtido para a entalpia e do valor de +35,7247 kcal.mol⁻¹ para a energia de Gibbs da reação, pode-se afirmar que a etapa 4, a nível CCSD(T)//DFT, constitui uma reação não espontânea, endotérmica e com uma barreira de energia (E_a) de +57,5294 kcal.mol⁻¹.

Ademais, a nível DFT, com a entalpia e a energia de Gibbs reacional assumindo os valores respectivos de +34,5456 kcal.mol⁻¹ e +34,5569 kcal.mol⁻¹, a reação é classificada como endotérmica e não espontânea, com uma barreira de energia de +56,1169 kcal.mol⁻¹.

Na tabela 11, analogamente às etapas 1, 2.1 e 3, as diferenças entre os valores encontrados por CCSD(T)//DFT e DFT se devem ao SIE, que nesse caso tem sua origem na presença do radical $\cdot H$ junto ao GA nos produtos, e da utilização da espécie $\cdot CH_2CHO$ nos reagentes. Desse modo, justificando o uso da CCSD(T) para correções de E_{ee} .

5.2 Viabilidade termodinâmica do mecanismo

Uma característica fundamental a ser considerada para a análise dos parâmetros termodinâmicos é a temperatura de 10 K utilizada nos sistemas. Isso em razão da dependência que a energia interna, a entalpia e a energia de Gibbs possuem com a temperatura e, além disso, a forma com que o *gaussian 09* calcula o ΔE_{tot} , ΔH e ΔG (ver equações 9, 10 e 11). Desse modo, em baixas temperaturas, os valores obtidos, em módulo, para ΔE_{tot} , ΔH e ΔG tendem a ser muito próximos para um mesmo estado estacionário, por conta dos pequenos valores de correções

térmicas E_{tot} , H_{corr} e G_{corr} (ver equações 5, 6 e 7), que são adicionados a energia eletrônica total (E_{ee}) para gerar os parâmetros finais.

Com as energias calculadas para as etapas 1, 2.1, 3 e 4, as considerações feitas sobre a etapa 2 e 3, e a breve classificação feita sobre espontaneidade, barreiras energéticas e fluxo de energia para as reações, é possível determinar, na perspectiva termodinâmica e com base na teoria combinada CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ, a viabilidade do mecanismo. Ademais, possíveis efeitos cinéticos e de tunelamento, principalmente com relação ao radical $\cdot\text{H}$, não foram analisados e nem considerados com relação à viabilidade das etapas. Abaixo, a tabela 12 agrega os resultados obtidos.

Tabela 12 . Classificação das etapas em relação ao ΔH_r e ΔG_r junto aos valores de energia de ativação (E_a)

	E_a (CCSD(T)//DFT) (kcal.mol ⁻¹)	ΔH_r	ΔG_r
ETAPA 1	+12,2948	Endotérmico	Não espontâneo
ETAPA 2.1	+22,0262	Endotérmico	Não espontâneo
ETAPA 3	+9,1033	Exotérmico	Espontâneo
ETAPA 4	+57,5294	Endotérmico	Não espontâneo

Fonte: próprio autor

Nas condições da metodologia, com o ambiente reacional muito limitado, a disponibilidade de energia térmica para os sistemas reagentes é baixíssima. Portanto, dado que para a etapa 1 o sistema já se demonstra endotérmico, a continuidade do mecanismo com relação às próximas reações se torna desfavorável. Isso é reforçado na última etapa, haja vista que a barreira de energia, calculada a partir dos dados de ΔE_{ee} , se torna consideravelmente maior que as anteriores, de modo que a reação apresenta caráter não espontâneo. Adicionalmente, a etapa 2.1 apresenta uma E_a ainda maior que a anterior ($\Delta E_a = +9,7315$ kcal.mol⁻¹ entre a etapa 2.1 e 1), possuindo caráter endotérmico e espontaneidade desfavorável.

Por outro lado, embora a etapa 3 possa representar um ponto favorável, dado sua característica exotérmica, o seu valor de -6,4665 kcal.mol⁻¹ para entalpia e -6,4546 kcal.mol⁻¹ para a energia de Gibbs não apresentam compensação energética que justifique a efetivação da

etapa 2.1 e muito menos para a continuidade da etapa 4, devido aos seus valores de ΔH_r , ΔG_r e $+57,5294 \text{ kcal.mol}^{-1}$ para energia de ativação desta etapa. Além disso, os aspectos discutidos no tópico 5.1.3, quanto aos critérios de convergência para os reagentes, contribuem para tornar os dados desta etapa menos confiáveis. Desse modo, observando os valores de E_a para todas as etapas do mecanismo, percebe-se que em um ambiente tão desfavorecido de energia térmica disponível, a probabilidade de efetivação do mecanismo completo é pequena, tornando-o inviável em termos termodinâmicos.

Uma alternativa que poderia ser considerada seria a utilização do precursor etanal, a outra molécula neutra gerada nesse processo, para a síntese do GA. Esta rota pode ser viável devido a existência confirmada do etanal no ISM, que no caso, teve sua primeira detecção em direção a nuvens moleculares Sagitário A (Sgr A) e Sagitário B2 (Sgr B2), sendo esta última o primeiro lugar de detecção do GA (MCGUIRE, 2022). Todavia, conservando o mecanismo 3 e 4, e partindo do etanal, a síntese do GA é desfavorecida por conta da barreira energética imposta pela etapa 4.

Desse modo, o mecanismo proposto, analisado nos níveis de teoria CCSD(T)//M06-2X/aug-cc-pVTZ e M06-2X/aug-cc-pVTZ, não representa uma rota viável para a formação do glicolaldeído na temperatura de 10 K, haja vista que as energias de ativação das etapas 1, 2.1 e 4 não possuem compensação energética do ambiente em termos de entalpia, de energia de Gibbs e de energia interna.

6 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o uso da CCSD(T) se mostrou efetivo no aprimoramento das análises termoquímicas, já que a DFT, na figura do funcional M06-2X utilizado, se mostra insatisfatória para reações com elétrons muito localizados, como é o caso dos radicais utilizados para as otimizações, principalmente com relação ao radical hidrogênio.

Portanto, a partir dos dados de ΔG , ΔE_{ee} , as superfícies de energia potencial foram construídas para cada etapa utilizando a CCSD(T)//DFT e DFT. Desse modo, mesmo destoando em valores absolutos, os diferentes níveis concordaram quanto ao fluxo de energia nas reações e sua espontaneidade. Portanto, com os resultados para as etapas 1 e 2.1, foi possível classificá-las como endotérmicas e não espontâneas nos dois níveis de teoria utilizados. Além disso, a etapa 3 demonstrou ser espontânea com caráter exotérmico. Outrossim, em relação a etapa 4, foi constatado que, além de endotérmica, como a etapa 1, também é não espontânea. Por outro lado, as energias de ativação de tais etapas reforçam a impossibilidade da efetivação do mecanismo no ISM nas condições utilizadas. Ademais, para a etapa 2, não foi possível chegar a conclusões energéticas devido à falta de resultados termodinâmicos.

Por conseguinte, os resultados demonstram que o uso isolado da teoria DFT para esse tipo de reação não é interessante, de tal maneira que é necessário a utilização de teorias mais adaptadas para esses tipos de sistema, que é o caso da própria CCSD(T) com base aug-cc-pVTZ, que, embora seja computacionalmente custosa, é uma sugestão interessante para uma revisão das otimizações e demais cálculos realizados. Além disso, a formulação de novas propostas de mecanismo utilizando o etanol se fazem necessárias, principalmente para a construção de uma relação reagente-produto mais robusta entre o álcool e o GA no ISM. Assim, novas análises em faixas maiores de temperaturas e em condições de superfície são possibilidades interessantes para a expansão deste estudo.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A. et al. Theoretical approach to study the formation of C₂H₄O₂ isomers in interstellar medium through reaction between interstellar formaldehyde molecules*. **Research in Astronomy and Astrophysics**, v. 20, n. 1, p. 014–014, 1 jan. 2020.

ALCÁCER, L. **Introdução à Química Quântica Computacional**. 1. ed. Lisboa, Portugal: ST Press (Instituto Superior Técnico), 2007. v. 1p. 1–324

BACMANN, A. et al. Detection of complex organic molecules in a prestellar core: a new challenge for astrochemical models. **Astronomy & Astrophysics**, v. 541, p. L12, maio 2012.

BAO, J. L.; GAGLIARDI, L.; TRUHLAR, D. G. Self-Interaction Error in Density Functional Theory: an Appraisal. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 9, n. 9, p. 2353–2358, 6 abr. 2018.

BARBOSA, M. et al. Teoria do funcional da densidade: fundamentos, desafios e novos horizontes na mecânica quântica de átomos, moléculas e sólidos. **Cadernos de Astronomia**, v. 6, n. 2, p. 110–138, 29 out. 2025.

BARTLETT, R. J.; MUSIAŁ, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Reviews of Modern Physics**, v. 79, n. 1, p. 291–352, 22 fev. 2007.

BELTRÁN, M. T. et al. First detection of outside the galactic center. **The Astrophysical Journal**, v. 690, n. 2, p. L93–L96, 11 dez. 2008.

BENNETT, C. J.; KAISER, R. I. On the Formation of Glycolaldehyde (HCOCH₂OH) and Methyl Formate (HCOOCH₃) in Interstellar Ice Analogs. **The Astrophysical Journal**, v. 661, n. 2, p. 899–909, 1 jun. 2007.

BIVER, N. et al. Ethyl alcohol and sugar in comet C/2014 Q2 (Lovejoy). **Science Advances**, v. 1, n. 9, 2 out. 2015.

CHARNLEY, S. B.; RODGERS, S. D. Pathways to Molecular Complexity. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 1, n. S231, p. 237–246, ago. 2005.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for Density Functional Theory. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 22 dez. 2011.

COUTENS, A. et al. Detection of glycolaldehyde toward the solar-type protostar NGC 1333 IRAS2A. **Astronomy & Astrophysics**, v. 576, p. A5, 13 mar. 2015.

CROVISIER, J. et al. The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy. **Astronomy and Astrophysics**, v. 418, n. 3, p. 1141–1157, 1 maio 2004.

DENNINGTON, R.; KEITH, T. A.; MILLAM, J. M. GaussView: Version 6. Shawnee Mission: Semichem Inc., 2016.

FONSECA, A.; MARINHO, E.; SANTOS, J. Uma breve introdução à simulação computacional aplicada à química. 1. ed. [s.l.] **EdUECE**, 2023. v. 1. Disponível em: <https://www.uece.br/eduece/wp-content/uploads/sites/88/2023/08/Uma-breve-introducao-a-simulacao-computacional-aplicada-a-quimica..pdf>. Acesso em: 22/11/2025.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, AE. Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods. 2. ed. **University of Michigan: Gaussian, Incorporated**, 1996.

FRISCH, M. J., et al. Gaussian 09, Revision C.01, Wallingford CT, S1-S5, 2009.

GARGAUD, M. et al. Encyclopedia of Astrobiology. Heidelberg: **Springer**, 2011.

GARROD, R. T.; WEAVER, S. L. W.; HERBST, E. Complex Chemistry in Star-forming Regions: An Expanded Gas-Grain Warm-up Chemical Model. **The Astrophysical Journal**, v. 682, n. 1, p. 283–302, 20 jul. 2008.

GOESMANN, F. et al. Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry. **Science**, v. 349, n. 6247, 31 jul. 2015.

HALFEN, D. T. et al. A Systematic Study of Glycolaldehyde in Sagittarius B2(N) at 2 and 3 mm: Criteria for Detecting Large Interstellar Molecules. **The Astrophysical Journal**, v. 639, n. 1, p. 237–245, 1 mar. 2006.

HERBST, E. Astrochemistry and Star Formation: Successes and Challenges. **Reviews in Modern Astronomy**, v. 19, p. 167–194, 6 jul. 2006.

HERBST, E.; VAN DISHOECK, E. F. Complex Organic Interstellar Molecules. **Annual Review of Astronomy and Astrophysics**, v. 47, n. 1, p. 427–480, 1 set. 2009.

DISHOECK, VAN; HERBST, E.; NEUFELD, D. A. Interstellar Water Chemistry: From Laboratory to Observations. **Chemical Reviews**, v. 113, n. 12, p. 9043–9085, 21 nov. 2013.

HOLLIS, J. M.; LOVAS, F. J.; JEWELL, P. R. Interstellar Glycolaldehyde: The First Sugar. **The Astrophysical Journal**, v. 540, n. 2, p. L107–L110, 10 set. 2000.

IAN; COCKELL, C. S.; LEACH, S. **Astrochemistry and Astrobiology**. [s.l.] Springer, 2012.

JENSEN, F. Atomic orbital basis sets. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 3, n. 3, p. 273–295, 24 out. 2012.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. A chemist's guide to density functional theory. Weinheim ; New York: **Wiley-Vch**, 2001.

JØRGENSEN, J. K. et al. Detection of the simplest sugar, glycolaldehyde, in a solar-type protostar with alma. **The Astrophysical Journal**, v. 757, n. 1, p. L4, 29 ago. 2012.

LEE, Y. S.; KUCHARSKI, S.; BARTLETT, R. J. A coupled cluster approach with triple excitations. **J. Chem. Phys.**, v. 81, n. 12, p. 5906–5912, 20 dez. 1984.

LONGSTAFF, A. Astrobiology. [s.l.] **CRC Press**, 2014.

LEFLOCH B. et al. L1157-B1, a factory of complex organic molecules in a solar-type star-forming region. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters**, v. 469, n. 1, p. L73–L77, 8 abr. 2017.

MCGUIRE, B. A. 2021 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules. **The Astrophysical Journal Supplement Series**, v. 259, n. 2, p. 30, 14 mar. 2022a.

MORGANTE, P.; PEVERATI, R. The devil in the details: A tutorial review on some undervalued aspects of density functional theory calculations. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 120, n. 18, 27 jun. 2020.

ÖBERG, K. I. Photochemistry and Astrochemistry: Photochemical Pathways to Interstellar Complex Organic Molecules. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 17, p. 9631–9663, 21 abr. 2016.

OCHTERSKI, J. Thermochemistry in Gaussian Gaussian.com. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://gaussian.com/wp-content/uploads/dl/thermo.pdf>>. Acesso em: 24 dez. 2025.

OLSEN, J. Basis Sets in Computational Chemistry. Cham, Switzerland (Springer): **Springer International Publishing**, 2021.

PAGANI, L. et al. The complexity of Orion: an ALMA view. **Astronomy & Astrophysics**, v. 604, n. A&A Volume 604, August 2017, p. A32, 31 jul. 2017.

PAIVA, M. A. M. et al. Glycolaldehyde formation mediated by interstellar amorphous ice: a computational study. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 519, n. 2, p. 2518–2527, 24 dez. 2022.

PERRERO, J. et al. Non-energetic Formation of Ethanol via CCH Reaction with Interstellar H₂O Ices. A Computational Chemistry Study. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 496–511, 7 mar. 2022.

PUZZARINI, C. Gas-phase Chemistry in the Interstellar Medium: The Role of Laboratory Astrochemistry. **Frontiers in Astronomy and Space Sciences**, v. 8, 10 fev. 2022.

ROBUSCHI, J. et al. Glycolaldehyde and ethanol toward the L1157 outflow: resolved images and constraints on glycolaldehyde formation. **arXiv (Cornell University)**, <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202556132>, 17 out. 2025.

SILVA, S. G. S. et al. Methanol and glycolaldehyde production from formaldehyde in massive star-forming regions. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 497, n. 4, p. 4486–4494, 4 ago. 2020.

SKOUTERIS, D. et al. The Genealogical Tree of Ethanol: Gas-phase Formation of Glycolaldehyde, Acetic Acid, and Formic Acid. **The Astrophysical Journal**, v. 854, n. 2, p. 135, 20 fev. 2018.

SORRELL, W. H. Origin of Amino Acids and Organic Sugars in Interstellar Clouds. **The Astrophysical Journal**, v. 555, n. 2, p. L129–L132, 10 jul. 2001.

SOUZA, H. O. et al. Investigation of Gas-Phase Formation of Glycolaldehyde, Glyceraldehyde, and Dihydroxyacetone under Interstellar Medium Conditions. **ACS Earth and Space Chemistry**, v. 9, n. 8, 24 jul. 2025.

STANTON, J. F. Why CCSD(T) works: a different perspective. **Chemical Physics Letters**, v. 281, n. 1-3, p. 130–134, dez. 1997.

VAN DISHOECK, E. F. Astrochemistry: overview and challenges. **Proceedings of the International Astronomical Union**, v. 13, n. S332, p. 3–22, mar. 2017.

VASTEL, C. et al. The origin of complex organic molecules in prestellar cores. **The Astrophysical Journal**, v. 795, n. 1, p. L2, 10 out. 2014.

VASTEL, C.; FONTANI, F. Observations of non-complex organic molecules in the gas phase of the interstellar medium. **arXiv (Cornell University)**, 3 jun. 2025.

WILLIAMS, D. A.; CESARE CECCHI-PESTELLINI. Astrochemistry. [s.l.] **Royal Society of Chemistry**, 2023.

WOODS, P. M. et al. On the formation of glycolaldehyde in dense molecular cores. **The Astrophysical Journal**, v. 750, n. 1, p. 19–19, 11 abr. 2012.

YAMAMOTO, S. Introduction to Astrochemistry. [s.l.] **Springer**, 2016.

ZAMIRRI, L. et al. Quantum Mechanical Investigations on the Formation of Complex Organic Molecules on Interstellar Ice Mantles. Review and Perspectives. **ACS earth and space chemistry**, v. 3, n. 8, p. 1499–1523, 9 jul. 2019.

ZELLNER, N. E. B.; MCCAFFREY, V. P.; BUTLER, J. H. E. Cometary Glycolaldehyde as a Source of pre-RNA Molecules. **Astrobiology**, v. 20, n. 11, p. 1377–1388, 1 nov. 2020.

ZUCKERMAN, B. et al. Detection of interstellar trans-ethyl alcohol. **The Astrophysical Journal**, v. 196, p. L99–L99, 1 mar. 1975.